

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : C09D 151/08 // (C09D 151/08 C09D 133:06)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/22615 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1992 (23.12.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01100 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Mai 1992 (19.05.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 19 857.3 17. Juni 1991 (17.06.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/ DE]; Glasurit Straße 1, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENGELKE, Stephan [DE/DE]; Breuerweg 20, D-5600 Wuppertal 1 (DE). BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Eichendorffstra- ße 41, D-4400 Münster (DE). ROTTER, Olaf [DE/DE]; Droste-Hülshoff-Straße 28, D-4416 Everswinkel (DE). HOLST, Andreas [DE/DE]; Albersloher Weg 609, D- 4400 Münster (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF LACKE + FARBEN AG; Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (eu- ropäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (eu- ropäisches Patent), US.  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: COATING BASED ON POLYMERS CONTAINING CARBOXYL GROUPS AND EPOXY RESINS (54) Bezeichnung: ÜBERZUGSMITTEL AUF DER BASIS VON CARBOXYLGRUPPENHALTIGEN POLYMEREN UND EPOXIDHARZEN (57) Abstract <p>The object of the present invention is a coating material containing: (A) at least one acrylate copolymer (A) containing carboxyl groups obtainable by solution polymerisation using less than 5 wt. % in relation to the total weight of the monomers used to produce the copolymer (A) of one or more polysiloxane macromonomers <math>a_1</math> with a number average molecular weight of 1000 to 40000 and an average of 0.5 to 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule; and/or B) at least one acrylate copolymer (B) containing epoxy groups obtainable by solution polymerisation using less than 5 wt. %, related to the total weight of the monomers used to produce the copolymer (B) of one or more polysiloxane macromonomers <math>a_1</math> and a number average molecular weight of 1000 to 40000 and an average of 0.5 to 2.5 ethylenically unsaturated double bonds per molecule; C) possibly one or more further addition and/or condensation resins containing carboxyl groups; and D) possibly one or more other epoxy resins.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Überzugsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer <math>a_1</math> mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül, und/oder B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer <math>a_1</math> und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül, C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze enthält.</p>			

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

1

1

5

10 Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppen-  
haltigen Polymeren und Epoxidharzen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Über-  
zugsmittel, die als Bindemittel mindestens ein  
15 carboxylgruppenhaltiges Polymer und als Härter  
mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als  
einer Epoxidgruppe pro Molekül enthalten.  
Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Ver-  
fahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel sowie  
20 deren Verwendung und Verfahren zum Beschichten von  
Substraten.

Insbesondere an Überzugsmittel, die im Bereich der  
Autoreparaturlackierung eingesetzt werden, werden  
25 sehr hohe Qualitätsansprüche gestellt. So müssen  
diese Überzugsmittel bei niedrigen Temperaturen  
( $\leq 100^\circ\text{C}$ , bevorzugt  $\leq 80^\circ\text{C}$ ) aushärtbar sein und  
dabei bereits nach weniger als 7 h staubtrocken  
und klebfrei sein. Ferner ist eine gute Lösemit-  
30 telbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Abkleb-  
festigkeit, Vergilbungsbeständigkeit, Schleifbar-  
keit und niedrige Eigenfarbe der resultierenden  
Beschichtungen gefordert. Darüber hinaus müssen  
die Beschichtungen überlackierbar sein, um so zu

35

1 gewährleisten, daß auch Lackschäden im angrenzen-  
den Bereich und im Bereich der Reparaturlackierung  
ausgebessert werden können.

5 Überzugsmittel auf der Basis von carboxylgruppen-  
haltigen Acrylatcopolymerisaten und Epoxidharzen,  
die auch für den Bereich der Autoreparaturlackie-  
rung verwendet werden, sind seit langem bekannt  
10 und beispielsweise in der EP-B-51 275,  
EP-A-123793, DE-OS 26 35 177, JP-OS 76 338/77,  
WO 87/02041 und der WO 89/08132 beschrieben. Diese  
bekannten Überzugsmittel weisen jedoch nur eine  
geringe Witterungsstabilität und einen niedrigen  
15 Oberflächenslip sowie dadurch bedingt eine  
schlechte Chemikalienfestigkeit der resultierenden  
Beschichtungen auf. Außerdem treten Verträglich-  
keitsprobleme zwischen den carboxylgruppenhaltigen  
Acrylatcopolymerisaten und einigen Epoxidharzen  
20 auf.

Ferner sind aus der EP-A 358153 Überzugsmittel für  
die Beschichtung von Automobilen bekannt, die ent-  
weder a) ein Copolymer, das unter Verwendung von  
25 Polysiloxanmakromonomeren mit mindestens zwei  
funktionellen Gruppen pro Molekül und von epoxid-  
gruppenhaltigen Vinylmonomeren erhältlich ist,  
oder b) eine Mischung aus einem Polymer (1) auf  
der Basis von Polysiloxanmakromonomeren mit minde-  
30 stens zwei funktionellen Gruppen und einem Polymer  
(2) auf der Basis von epoxidgruppenhaltigen Vinyl-  
monomeren enthalten. Ferner enthalten diese Über-  
zugsmittel eine Aluminium-Chelatverbindung  
und/oder eine Titan-Chelatverbindung und/oder eine

35

1 Zirkon-Chelatverbindung als Härter.

Da die funktionellen Gruppen der Polysiloxanmakromonomeren mit zur Vernetzung der Überzugsmittel beitragen, ist ein sehr hoher Anteil dieses Polysiloxanmakromonomers in dem Copolymer erforderlich, um eine ausreichende Vernetzung zu gewährleisten. Eine Vernetzung der Überzugsmittel durch eine Carboxi-Epoxi-Reaktion ist dagegen in der EP-A-358153 nicht beschrieben. Diese aus der EP-A-358153 bekannten feuchtigkeitshärtenden Überzugsmittel weisen ferner den Nachteil einer geringeren Lagerstabilität bei angebrochenen Gebinden sowie höhere Herstellkosten der Überzugsmittel auf.

Weiterhin sind aus der DE-OS 38 39 215 feuchtigkeitshärtende Überzugsmittel bekannt, die als Bindemittel ein Harz enthalten, das erhältlich ist durch Polymerisation eines Alkoxisilan-enthaltenden Vinylmonomeren und/oder eines Polysiloxanmakromonomeren mit einem epoxidgruppenhaltigem Vinylmonomeren in Gegenwart eines carboxylgruppenhaltigen Harzes. Als Härter enthalten diese Überzugsmittel wiederum eine Chelatverbindung.

Weiterhin ist aus der JP-OS 2163177 ein Überzugsmittel auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und Polyisocyanaten bekannt, das insbesondere als Bautenanstrichmittel eingesetzt wird. Die Beschichtungen zeichnen sich dabei durch eine verbesserte Witterungsstabilität

35

1 aus, die durch Einpolymerisieren von 0,5 bis  
15 Gew.-% eines Polysiloxanmakromonomers in das  
hydroxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat er-  
2 zielt wird. Auch aus der US-PS 4,754,014 ist es  
5 bekannt, die Witterungsbeständigkeit von Überzugs-  
mitteln auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen  
Acrylatcopolymerisaten durch Modifizierung mit  
Polysiloxanmakromonomeren zu verbessern. Überzugs-  
10 mittel auf der Basis von carboxylgruppenhaltigen  
Acrylatcopolymerisaten und Epoxidharzen sind in  
der JP-OS 2163177 und der US-PS 4,754,014 jedoch  
nicht beschrieben.

15 Aus der EP-B 175 092 ist es bekannt, daß die Ver-  
laufseigenschaften sowie die Gleitfähigkeit und  
Kratzfestigkeit von Beschichtungen dadurch verbes-  
sert werden können, daß den Überzugsmitteln poly-  
ethergruppenfreie, polyestermodifizierte Siloxane  
20 zugesetzt werden. Der Einsatz von polymerisierba-  
ren, ethylenisch ungesättigten Polysiloxanmakro-  
monomeren zur Modifizierung von Bindemitteln auf  
der Basis von Acrylatcopolymerisaten ist in der  
EP-B 175092 nicht beschrieben.

25 Schließlich sind aus der EP-A-212 457 Überzugsmit-  
tel auf der Basis epoxifunktionellen Polymeren und  
carboxylgruppenhaltigen Polymeren bekannt, die  
sich insbesondere für die Metallic-Mehrschicht-  
30 lackierung eignen. Sowohl das epoxidgruppenhaltige  
Polymer als auch das carboxylgruppenhaltige Poly-  
mer können durch den Einsatz von silanfunktionel-  
len Monomeren, wie z.B.  $\gamma$ -Methacryloxypropyltri-  
methoxisilan oder Mercaptopropyltrimethoxisilan,

35

1 modifiziert werden. Alternativ können den Über-  
zugsmitteln auch silangruppenhaltige Verbindungen,  
wie z.B. Methyltrimethoxisilan, direkt zugegeben  
5 werden. In der EP-A-212 457 sind aber keine Anga-  
ben über geeignete Einsatzmengen der Silankompo-  
nenten enthalten. Ferner findet sich auch kein  
Hinweis auf den Einsatz von Polysiloxanmakromono-  
meren. Diese aus der EP-A-212 457 bekannten  
10 Überzugsmittel weisen nur eine geringe Verbesse-  
rung der Oberflächeneigenschaften der resultieren-  
den Beschichtungen, wie z.B. Wasser- und  
Chemikalienabweisung, auf.

15 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe  
zugrunde, Überzugsmittel auf der Basis von  
carboxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und  
Epoxidharzen zur Verfügung zu stellen, die zu  
überlackierbaren Beschichtungen mit einer guten  
20 Witterungsbeständigkeit, einer guten Lösemit-  
tel- und Chemikalienbeständigkeit sowie einem  
guten Decklackstand und ausreichender Kratzfestig-  
keit führen. Um für den Bereich der Autoreparatur-  
lackierung einsetzbar zu sein, sollten die Über-  
25 zugsmittel ferner bei niedrigen Temperaturen härt-  
bar sein und dabei bereits nach möglichst kurzer  
Zeit zu staubtrockenen und klebfreien Oberflächen  
führen. Weiterhin sollten die Überzugsmittel  
schleifbar sein, eine Überlackierbarkeit auch ohne  
30 Anschleifen besitzen und eine gute Abklebfestig-  
keit und Spritznebelaufnahme haben.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein  
Überzugsmittel gelöst, das als Bindemittel minde-

35

1       stens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und als  
Härter mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel  
mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül enthält.  
5       Das Überzugsmittel ist dadurch gekennzeichnet, daß  
es

A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylat-  
10       copolymerisat (A), das erhältlich ist durch  
Lösungspolymerisation unter Verwendung von  
weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-  
gewicht der zur Herstellung des Copolymerisats  
15       (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrere  
Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$  mit einem  
zahlenmittleren Molekulargewicht von  
1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5  
ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro  
Molekül,

20       und/oder

B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatco-  
polymerisat (B), das erhältlich ist durch  
Lösungspolymerisation unter Verwendung von  
25       weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-  
gewicht der zur Herstellung des Copolymerisats  
(B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrere  
Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$  und einem  
zahlenmittleren Molekulargewicht  
30       von 1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5  
ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro  
Molekül,

C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppen-  
35



1           haltige Additions- und/oder Kondensationsharze  
und

5   D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze  
enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner  
ein Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln  
nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem minde-  
10   stens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer als Bin-  
demittel, mindestens ein Epoxidharz als Härter,  
ein oder mehrere organische Lösemittel, ggf. Pig-  
mente und/oder Füllstoffe sowie ggf. weitere  
15   Hilfs- und Zusatzstoffe gemischt und ggf. disper-  
giert werden, dadurch gekennzeichnet, daß zur Her-  
stellung der Überzugsmittel

A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylat-  
20   copolymerisat (A), das erhältlich ist durch  
Lösungspolymerisation unter Verwendung von  
weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-  
wicht der zur Herstellung des Copolymerisats  
(A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer  
25   Polysiloxanmakromonomerer al mit einem zahlen-  
mittleren Molekulargewicht von  
1000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis  
2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen  
pro Molekül,  
30   und/oder

B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatco-  
polymerisat (B), das erhältlich ist durch  
Lösungspolymerisation unter Verwendung von

35

1 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtge-  
wicht der zur Herstellung des Copolymerisats  
(B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer  
5 Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$  und einem zahlen-  
mittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40.000  
und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch unge-  
sättigten Doppelbindungen pro Molekül,

10 C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppen-  
haltige Additions- und/oder Kondensationsharze  
und

15 D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze  
eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Ver-  
fahren zum Beschichten von Substraten, bei denen  
diese Überzugsmittel aufgebracht werden, und die  
20 Verwendung dieser Überzugsmittel.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar,  
daß gerade die erfindungsgemäße Modifizierung von  
Überzugsmittel auf der Basis carboxylgruppenhalti-  
25 ger Bindemittel und epoxidgruppenhaltiger Ver-  
netzer durch den Einbau von Polysiloxanmakromono-  
meren zu Überzugsmitteln führt, die sich durch  
eine gute Überlackierbarkeit sowie eine gute Wit-  
terungs-, Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit  
30 der resultierenden Beschichtungen auszeichnen.  
Vorteilhaft ist ferner eine signifikante Verbesse-  
rung der Abklebfestigkeit, der Kratzfestigkeit,  
der Verspritzbarkeit und des Decklackstandes  
(DOI).

35

1

Es ist erfindungswesentlich, daß die Überzugsmittel entweder mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren  $a_1$  modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) oder mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren  $a_1$  modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) oder sowohl mindestens ein modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) als auch mindestens ein modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) enthalten. Bevorzugt sind Überzugsmittel, die als modifizierte Komponente entweder nur (A) oder nur (B) enthalten. Überzugsmittel, die mindestens ein modifiziertes epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B) enthalten, enthalten außerdem als vernetzende Komponente mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Kondensations- und/oder Additionsharz. Entsprechend enthalten Überzugsmittel, die mindestens ein modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A) enthalten, außerdem als vernetzende Komponente mindestens ein Epoxidharz. Besonders bevorzugt sind Überzugsmittel, die mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren  $a_1$  modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), ggf. weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze (C) sowie als Vernetzer Epoxidharze (Komponente D), die nicht mit  $a_1$  modifiziert sind, enthalten. Insbesondere aufgrund toxikologischer Aspekte werden epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisate als Vernetzer nach Möglichkeit nicht verwendet.

35

1 Ganz besonders bevorzugt sind Überzugsmittel, die  
mindestens ein mit den Polysiloxanmakromonomeren  
a<sub>1</sub> modifiziertes carboxylgruppenhaltiges Acrylat-  
5 copolymerisat (A), mindestens einen carboxylgrup-  
penhaltigen Polyester (C) und mindestens ein  
Epoxidharz (D) enthalten.

Im folgenden werden nun zunächst die einzelnen Be-  
standteile der erfindungsgemäßen Überzugsmittel  
10 näher erläutert.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Überzugsmit-  
tel mindestens ein Acrylatcopolymerisat enthalten,  
das durch Einbau von einem oder mehreren Polysi-  
15 loxanmakromonomeren a<sub>1</sub> modifiziert wurde. Sowohl  
für die Modifizierung von carboxylgruppenhaltigen  
Acrylatcopolymerisaten (A) als auch für die Modi-  
fizierung von epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopoly-  
merisaten (B) sind Polysiloxanmakromonomere ge-  
20 eignet, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  
von 1000 bis 40.000 , bevorzugt von  
2000 bis 10000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 , bevor-  
zugt 0,5 bis 1,5 , ethylenisch ungesättigte Dop-  
pelbindungen pro Molekül aufweisen.

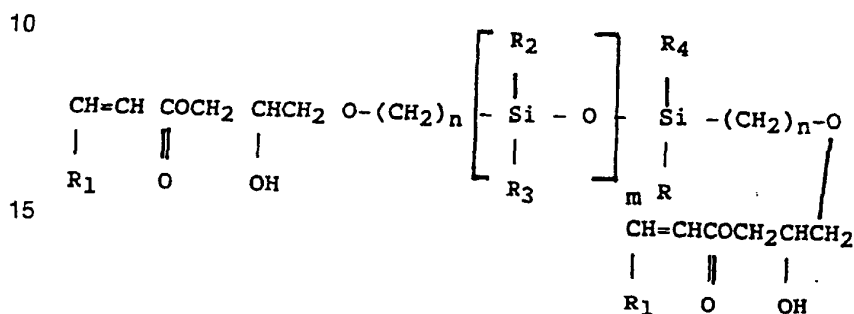
25 Als Komponente a<sub>1</sub> geeignet sind beispielsweise die  
in der DE-OS 38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, die  
in der DE-OS 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, die  
in der EP-B 358 153 auf den Seiten 3 bis 6 und die  
30 in der US-PS 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9 be-  
schriebenen Polysiloxanmakromonomere.

Ferner sind auch andere Acryloxisilan-enthaltende  
Vinylmonomere mit den obengenannten Molekularge-  
wichten und Gehalten an ethylenisch ungesättigten

35

1 Doppelbindungen geeignet, beispielsweise Verbindungen, die herstellbar sind durch Umsetzung hydroxifunktionaler Silane mit Epichlorhydrin und  
 5 anschließender Umsetzung des Reaktionsprodukts mit (Meth)Acrylsäure und/oder Hydroxialkylestern der (Meth)Acrylsäure.

Bevorzugt werden als Komponente  $a_1$  Polysiloxanmakromonomere der folgenden Formel eingesetzt:



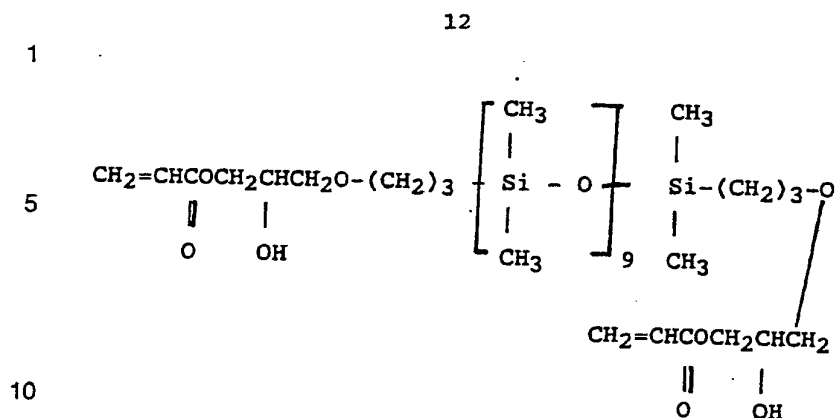
20 mit  
 $\text{R}_1 = \text{H}$  oder  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, =$  gleiche oder verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 C-Atomen, insbesondere Methyl, oder  
 25 Phenylrest

$n = 2$  bis 5, bevorzugt 3

30  $m = 8$  bis 30

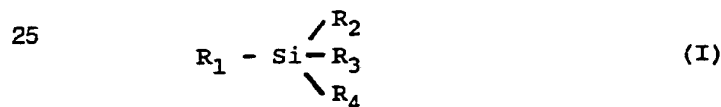
Besonders bevorzugt wird das  $\alpha, \omega$ -acryloxiorgano-funktionelle Polydimethylsiloxan der Formel

35



mit  $n \approx 9$ , einem Acryloxiäquivalent von  
 550 g/Äquivalent, einer OH-Zahl von 102 mgKOH/g  
 und einer Viskosität von 240 mPas (25°C) einge-  
 setzt.

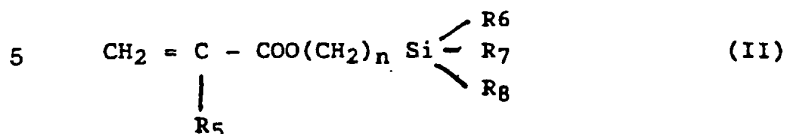
Bevorzugt werden als Komponente  $a_1$  auch Polysiloxanmakromonomere eingesetzt, die hergestellt  
 worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999  
 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch die  
 Formel (I)



in welcher  $\text{R}_1$  eine aliphatische Kohlenwasserstoff-  
 gruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen Phenylrest  
 darstellt und  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  jeweils für einen  
 Halogenrest oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4  
 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe stehen, mit  
 bis 0,001 Mol-% einer Verbindung (2), dargestellt

13

1 durch die Formel (II)



10 in welcher  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest darstellt,  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  und  $\text{R}_8$  jeweils für Halogen, OH oder einen Alkoxirest mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, wobei wenigstens einer der Reste  $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$  oder  $\text{R}_8$  OH oder eine Alkoxigruppe ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

20 In der Verbindung (1) sind Beispiele für Alkoxigruppen mit 1 bis 4 C-Atomen geradkettige oder verzweigte Gruppen, wie z.B. Methoxi, Ethoxi, Propoxi, Butoxi und dgl. Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen sind geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, 25 Heptyl, Octyl u.a.

Methyl und Phenyl sind besonders bevorzugt als  $\text{R}_1$  in der Verbindung (1). Bevorzugt als  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  sind Methoxi, Ethoxi, Propoxi, Butoxi und Hydroxi. 30 Beispiele für bevorzugte Verbindungen (1) sind Methyltrimethoxisilan, Phenyltrimethoxisilan, Butyltrimethoxisilan, Methyltriethoxisilan, Methyltributoxisilan, Phenyltrisilanol, Methyltrisilanol und dgl., von denen Methyltrimethoxisilan, Phenyl-

35

1 trimethoxisilan und Phenyltrisilanol besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können allein oder in Kombination verwendet werden.

5 In der obigen Verbindung (2) steht  $R_5$  für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  repräsentieren jeweils Hydroxi, Alkoxi mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoff-  
10 atomen.  $n$  ist eine ganze Zahl von 1 bis 6.  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  können alle gleich oder verschieden sein oder wenigstens eine dieser Gruppen kann von den anderen verschieden sein. Jedoch ist wenigstens eine dieser Gruppe Hydroxi oder Alkoxi.

15 In der Verbindung (2) sind Beispiele für aliphatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Alkoxigruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen diejenigen, die für die Verbindung (1) angeführt wurden. Methoxi, Ethoxi und Hydroxigruppen  
20 sind besonders bevorzugt als  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  und  $n$  liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 4. Beispiele für bevorzugte Verbindungen (2) sind

25  $\gamma$ -Acryloxiethyltriethoxisilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxiethyltrimethoxisilan,  
 $\gamma$ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,  
 $\gamma$ -Acryloxiethyltrimethoxisilan,  
30  $\gamma$ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,  
 $\gamma$ -Acryloxiethyltrisilanol und dgl.

Besonders bevorzugt unter diesen Beispielen sind

35



15

- 1  $\gamma$ -Acryloxiethyltriethoxisilan,  
2  $\gamma$ -Methacryloxiethyltriethoxisilan,  
3  $\gamma$ -Methacryloxipropyltrimethoxisilan,  
4  $\gamma$ -Methacryloxipropyltriethoxisilan und  
5  $\gamma$ -Acryloxipropyltrisilanol.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

- 10 Die Reaktion zwischen den Verbindungen (1) und (2) wird bewerkstelligt durch die dehydratisierende Kondensation der Hydroxylgruppen, die in diesen Verbindungen enthalten sind und/oder der Hydroxylgruppen, die auf die Hydrolyse der Alkoxigruppen  
15 dieser Verbindungen zurückzuführen sind. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen beinhaltet die Umsetzung zusätzlich zu der Dehydratisierungsreaktion eine dealkoholisierende Kondensation.  
20 Falls die Verbindungen (1) oder (2) Halogenreste enthalten, wird die Reaktion zwischen (1) und (2) bewerkstelligt durch Dehydrohalogenierung.

- Obwohl die Reaktion in Abwesenheit von Lösungsmittel durchgeführt werden kann, ist es wünschenswert, die Reaktion in Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel, in dem beide Verbindungen (1) und (2) löslich sind, durchzuführen. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie z.B. Heptan,  
25 Toluol, Xylol, Octan und Testbenzin, Esterlösungsmittel, wie z.B. Ethylacetat, n-Butylacetat, Isobutylacetat, Methylcelluloseacetat und Butylcarbitolacetat, Ketonlösungsmittel, wie z.B.

35

- 1 Methylethylketon, Methylisobutylketon und Diisobutylketon, alkoholische Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol und Isobutanol, Etherlösungsmittel, wie z.B. n-Butylether, Dioxan, Ethylenglykolmonomethylether und Ethylenglykolmonoethylether und dgl. Diese Lösungsmittel können einzeln oder in Kombination verwendet werden.
- 10 Wenn die Verbindungen (1) und (2) in Form einer Lösung verwendet werden, beträgt die Gesamtkonzentration dieser Verbindungen in der Lösung geeigneterweise wenigstens 5 Gew.-%.
- 15 Die Verbindungen (1) und (2) werden in geeigneter Weise bei Temperaturen von ungefähr 20 bis ungefähr 180°C, vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 120°C, umgesetzt. Die Umsetzungsdauer beträgt geeigneterweise gewöhnlich ungefähr 1 bis ungefähr 40 Stunden.
- 20 Gegebenenfalls kann die Umsetzung in Anwesenheit eines Polymerisationsinhibitors durchgeführt werden, der die Polymerisationsreaktion aufgrund von ungesättigten Bindungen in der Verbindung (2) effektiv verhindert. Beispiele für geeignete Inhibitoren sind Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether und ähnliche Chinonverbindungen.
- 25 Das Reaktionssystem der Verbindungen (1) und (2) für die Herstellung des Polysiloxan-Macromonomeren kann Tetraalkoxisilan, Dialkyldialkoxisilan oder dgl., welche in einer Menge von bis zu ungefähr 20 Mol-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen (1) und (2), eingesetzt werden, enthalten.
- 30 Wenn  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  in den Verbindungen
- 35

1 (1) und (2) alle für Hydroxi stehen, ist es wünschenswert, die Reaktion in einem organischen Lösungsmittel unter Erhitzen und Rühren zwecks  
5 dehydratisierender Kondensation durchzuführen. Wenn weiterhin wenigstens eine der Verbindungen (1) und (2) an Si gebundene Alkoxigruppen aufweist, ist es bevorzugt, vor der Kondensation eine Hydrolyse durchzuführen. Die Durchführung der Hydrolyse wird erforderlich, wenn alle Gruppen  $R_2$ ,  
10  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  Alkoxigruppen sind. Die Hydrolysereaktion und die Kondensationsreaktion können kontinuierlich in Anwesenheit von Wasser und einem Katalysator unter Erhitzen und Rühren durchgeführt werden. Die Wassermenge, die für diese Reaktion verwendet wird, liegt, obwohl sie nicht besonders begrenzt ist, vorzugsweise bei wenigstens  
15 ungefähr 0,1 Mol pro Mol Alkoxi. Bei Anwesenheit von weniger als 0,1 Mol Wasser tendieren die beiden Verbindungen dazu, weniger reaktiv zu werden. Besonders bevorzugt wird die Verwendung eines großen Wasserüberschusses. In dem Falle, in dem die Kondensationsreaktion einen Alkohol liefert, der in Wasser schwer löslich ist, dient die Verwendung einer Kombination aus Wasser und einem  
20 wasserlöslichen organischen Lösungsmittel dazu, das Reaktionssystem einheitlich zu machen. Bevorzugt für die Verwendung als wasserlösliches organisches Lösungsmittel sind die obenerwähnten alkoholischen Ester-, Ether- und Ketonlösungsmittel.  
25 Saure oder alkalische Katalysatoren können als Katalysatoren für die Hydrolysereaktion eingesetzt werden. Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure,  
30  
35

1 Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acryl-  
säure, Methacrylsäure und dgl.  
Beispiele für geeignete alkalische Katalysatoren  
5 sind Natriumhydroxid, Triethylamin, Ammoniak und  
dgl. Es ist vorteilhaft, den Katalysator in einer  
Menge von ungefähr 0,0001 bis ungefähr 5 Gew.-%,  
vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 0,2  
Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindun-  
10 gen (1) und (2), einzusetzen.

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakro-  
monomere  $a_1$  zur Modifizierung des carboxylgruppen-  
haltigen Acrylatcopolymerisats (A) beträgt weniger  
15 als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, be-  
sonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz  
besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, jeweils  
bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung  
des Copolymerisats (A) insgesamt eingesetzten Mono-  
20 meren (einschließlich  $a_1$ ).

Die Einsatzmenge des oder der Polysiloxanmakro-  
monomeren  $a_1$  zur Modifizierung des epoxidgruppen-  
haltigen Acrylatcopolymerisats (B) beträgt weniger  
25 als 5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 2,5 Gew.-%, be-  
sonders bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und ganz  
besonders bevorzugt 0,05 bis weniger als 0,5  
Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der  
zur Herstellung des Copolymerisats (B) insgesamt  
eingesetzten Monomeren (einschließlich  $a_1$ ).

30 Dabei hat ein steigender Anteil von Polysiloxanma-  
kromonomer bzw. -monomeren  $a_1$  eine Abnahme der  
Überlackierbarkeit der resultierenden Beschichtun-  
gen, das Auftreten von Verlaufsstörungen sowie

35

- 1 eine Trübung der Acrylatcopolymerisatlösung und  
der daraus hergestellten Überzugsmittel sowie eine  
Silikonisierung der Spritzanlage und damit Pro-  
5 bleme beim Lackwechsel zur Folge.  
Der jeweils günstigste Anteil von Polysiloxanma-  
kromonomer(en) hängt daher von den gewünschten  
Eigenschaften der Beschichtungen und damit vom An-  
wendungszweck ab. Die für den jeweiligen Anwen-  
10 dungszweck günstigste Einsatzmenge kann aber an-  
hand weniger Versuche leicht ermittelt werden.

Zur Herstellung der carboxylgruppenhaltigen  
Acrylatcopolymerisate (A) können zusammen mit den  
15 Polysiloxanmakromonomeren alle üblicherweise ein-  
gesetzten Monomeren verwendet werden.  
Bevorzugt eingesetzte Acrylatcopolymerisate (A)  
sind erhältlich durch Copolymerisation von

- 20 a<sub>1</sub>) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5  
Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakro-  
monomerer a<sub>1</sub>,
- a<sub>2</sub>) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%,  
25 eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger,  
ethylenisch ungesättigter Monomerer,
- a<sub>3</sub>) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%,  
eines oder mehrerer vinylaromatischer Kohlen-  
30 wasserstoffe,
- a<sub>4</sub>) 0 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60  
Gew.-%, eines oder mehrerer hydroxylgruppen-  
haltiger, ethylenisch ungesättigter Monomerer,

35

1

a<sub>5</sub>) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, eines oder mehrerer Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und

5

a<sub>6</sub>) 0 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer anderer ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomere,

10

wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten a<sub>1</sub> bis a<sub>6</sub> jeweils 100 Gew.-% beträgt und wobei die Einsatzmengen der Komponenten a<sub>2</sub> und a<sub>4</sub> nicht beide gleichzeitig Null sein dürfen.

15

Falls dieses so hergestellte Copolymerisat Hydroxylgruppen enthält, kann es ggf. in einer weiteren Stufe mit Carbonsäureanhydriden umgesetzt werden, wobei die Menge an eingesetzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wird, daß das entstehende Copolymerisat (A) die gewünschte Säurezahl aufweist.

20

Die als Komponente a<sub>1</sub> geeigneten Verbindungen sind die bereits obenbeschriebenen Polysiloxanmakromomere.

25

Beispiele für geeignete carboxylgruppenhaltige Monomere a<sub>2</sub> sind ungesättigte Carbonsäuren, wie z.B. Acryl-, Methacryl-, Itacon-, Croton-, Isocroton-, Aconit-, Malein- und Fumarsäure, Halbester der Malein- und Fumarsäure sowie  $\beta$ -Carboxiethylacrylat und Addukte von Hydroxialkylestern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Carbonsäu-

30

35

1 reanhydriden wie z.B. der Phthalsäure-mono-2-meth-  
acryloyloxiethylester. Die Mengen der Komponente  
a<sub>2</sub> beträgt 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30  
5 Gew.-%.

Die Komponente a<sub>3</sub> ist eine monovinyлароматische  
Verbindung. Vorzugsweise enthält sie 8 bis 9 Koh-  
lenstoffatome je Molekül. Beispiele für geeignete  
10 Verbindungen sind Styrol, Vinyltoluole,  
α-Methylstyrol, Chlorstyrole, o-, m- oder  
p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol,  
p-Methoxystyrol, p-tert.-Butylstyrol,  
p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und  
15 m-Vinylphenol. Bevorzugt werden Vinyltoluole sowie  
insbesondere Styrol eingesetzt. Die Menge an der  
Komponente a<sub>3</sub> beträgt 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0  
bis 30 Gew.-%.

20 Als Komponente a<sub>4</sub> kommen Hydroxialkylester  
α, β-ungesättigter Carbonsäuren mit primären oder  
sekundären Hydroxylgruppen in Frage. Vorwiegend  
werden Hydroxialkylester mit primären  
Hydroxylgruppen eingesetzt, da sie in der poly-  
25 meranalogen Reaktion mit dem Carbonsäureanhydrid  
eine höhere Reaktivität aufweisen. Selbstverständ-  
lich können auch Mischungen von Hydroxialkylestern  
mit primären Hydroxylgruppen und Hydroxialkylester  
mit sekundären Hydroxylgruppen verwendet werden,  
30 beispielsweise wenn man Hydroxylgruppen im  
carboxylgruppenhaltigen Copolymer benötigt, z.B.  
für die Einstellung der Verträglichkeit des  
carboxylgruppenhaltigen Copolymers.

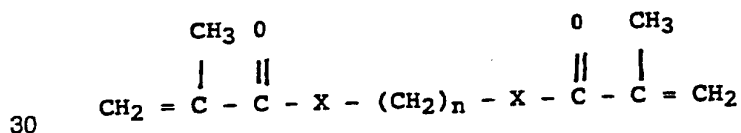
35

1 Beispiele für geeignete Hydroxialkylester  $\alpha, \beta$  un-  
 gesättigter Carbonsäuren mit primären Hydroxyl-  
 gruppen sind Hydroxiethylacrylat, Hydroxi-  
 5 pylacrylat, Hydroxibutylacrylat, Hydroxi-  
 amylacrylat, Hydroxihexylacrylat, Hydroxi-  
 octylacrylat und die entsprechenden Methacrylate.  
 Als Beispiele für verwendbare Hydroxialkylester  
 mit einer sekundären Hydroxylgruppe seien  
 10 2-Hydroxiethylacrylat, 2-Hydroxibutylacrylat,  
 3-Hydroxiethylacrylat und die entsprechenden  
 Methacrylate genannt.

Selbstverständlich können jeweils auch die ent-  
 15 sprechenden Ester anderer,  $\alpha, \beta$  -ungesättigter  
 Carbonsäuren, wie z.B. der Crotonsäure und der  
 Isocrotonsäure eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise kann die Komponente  $a_4$  zumin-  
 20 dest teilweise ein Umsetzungsprodukt aus einem Mol  
 Hydroxiethylacrylat und/oder Hydroxiethyl-  
 methacrylat und durchschnittlich zwei Mol  
 $\epsilon$ -Caprolacton sein.

25 Als Komponente  $a_5$  können vorteilhaft Verbindungen  
 der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

$\text{X} = \text{O}, \text{NR}', \text{S}$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$

35



1       n = 2 bis 8  
verwendet werden.

5       Die Komponente  $a_5$  kann ein Umsetzungsprodukt mit  
einer polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten  
Doppelbindung, wobei Acrylsäure ausgeschlossen  
ist, und Glycidylmethacrylat sein. Weiterhin kom-  
men mit einem ungesättigten, eine polymerisierbare  
10       Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte ge-  
sättigte und/oder ungesättigte Polycarbonsäuren  
oder mit einem ungesättigten, eine polymerisier-  
bare Doppelbindung enthaltenden Alkohol veresterte  
ungesättigte Monocarbonsäuren mit Ausnahme von De-  
15       rivaten der Acrylsäure in Frage. Vorteilhafter-  
weise werden die Komponenten  $a_5$  ausgewählt aus  
Produkten, die hergestellt werden aus Polyisocy-  
anaten mit ungesättigten, polymerisierbare Doppel-  
bindungen enthaltenden Alkoholen oder Aminen, wie  
20       z.B. das Umsetzungsprodukt von 1 Mol Hexamethylen-  
diisocyanat mit 2 Molen Allylalkohol. Weiterhin  
kommen Diester von Polyethylenglykol und/oder  
Polypropylenglykol mit einem mittleren Molekular-  
gewicht von weniger als 1500, bevorzugt weniger  
25       als 1000, und (Meth)acrylsäure in Frage.

Beispiele für mehrfach ethylenisch ungesättigte  
Verbindungen sind Hexandioldimethacrylat, Glykol-  
dimethacrylat, Butandioldimethacrylat, Tri-  
30       methylolpropantrimethacrylat, Divinylbenzol und  
ähnliche Verbindungen.

Zum Aufbau des carboxylgruppenhaltigen Copolymeri-  
sats (A) können ggf. auch andere, ethylenisch un-

35

1 gesättigte copolymerisierbare Monomere  $a_6$  einge-  
setzt werden. Bei der Auswahl dieser Monomeren ist  
darauf zu achten, daß der Einbau dieser Monomeren  
5  $a_6$  nicht zu unerwünschten Eigenschaften des Copo-  
lymerisats führt. So richtet sich die Auswahl der  
Komponente  $a_6$  weitgehend nach den gewünschten  
Eigenschaften der härtbaren Zusammensetzung in be-  
zug auf Elastizität, Härte, Verträglichkeit und  
10 Polarität. Bevorzugt beträgt der Ge-halt an  
epoxidgruppenhaltigen Monomeren weniger als  
2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomermi-  
schung. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat  
(A) im wesentlichen epoxidgruppenfrei  
15 ( $< 0,1$  Gew.-%).

Bevorzugt werden als Komponente  $a_6$  Alkylester von  
olefinisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt.  
Beispiele hierfür sind Methyl(meth)acrylat,  
20 Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Bu-  
tyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobu-  
tyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Iso-  
amyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclo-  
hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat,  
25 Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)-  
acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat,  
Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat,  
Octadecenyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden  
Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Cro-  
30 ton-, Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure.

Geeignet als Komponente  $a_6$  sind weiterhin andere  
ethylenisch ungesättigte Verbindungen, wie bei

35

1 spielsweise Alkoxiethylacrylate, Aryloxiethyl-  
acrylate und die entsprechenden Methacrylate, wie  
z.B. Butoxiethyl(meth)acrylat, Phenoxi-  
5 ethyl(meth)acrylat; ungesättigte Verbindungen mit  
tertiären Aminogruppen, wie z.B. N,N'-Diethyl-  
aminoethylmethacrylat, 2-Vinylpyridin, 4-Vinyl-  
pyridin, Vinylpyrrolin, Vinylchinolin, Vinyl-  
isochinolin, N,N'-Dimethylaminoethylvinylether und  
10 2-Methyl-5-vinylpyridin; Verbindungen wie z.B.  
Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrolein und  
Methacrolein.

Als Komponente a<sub>6</sub> geeignet sind auch Vinylester  
15 von Monocarbonsäuren, bevorzugt Vinylester von in  
α-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis  
15 C-Atomen je Molekül. Die verzweigten Mono-  
carbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzen  
von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit  
20 Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark  
sauren Katalysators; die Olefine können Crackpro-  
dukte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie  
Mineralölfraktionen sein und können sowohl ver-  
zweigte wie geradkettige acyclische und/oder cy-  
25 cloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Um-  
setzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit  
Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus  
Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe vorwie-  
gend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzt.  
30 Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z.B. Pro-  
pylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylene.  
Die Vinylester können auch auf an sich bekannte  
Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. in-  
dem man die Säuren mit Acetylen reagieren läßt.

35

1

Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 - 11 C-Atomen, die am  $\alpha$ -C-Atom verzweigt sind. Besonders bevorzugt ist außerdem der Vinylester der p-Tertiärbutylbenzoesäure. Beispiele für weitere, geeignete Vinylester sind Vinylacetat und Vinylpropionat.

10

Zur Herstellung der epoxidgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisate (B) können zusammen mit den Polysiloxanmakromonomeren ebenfalls alle üblicherweise eingesetzten Monomeren eingesetzt werden. Die

15

Epoxidgruppen können dabei durch Verwendung epoxidgruppenhaltiger Monomere in das Copolymerisat (B) eingeführt werden. Bevorzugt eingesetzte Copolymerisate (B) sind erhältlich durch Copolymerisation von

20

e<sub>1</sub>) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis weniger als 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomere a<sub>1</sub>,

25

e<sub>2</sub>) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, eines oder mehrerer epoxidgruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomere,

30

e<sub>3</sub>) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe,

e<sub>4</sub>) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%,

35

1 eines oder mehrerer Monomere mit mindestens  
zwei polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und

5 e<sub>5</sub>) 0 bis 89,95 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter copolymerisierbarer Monomere,

10 wobei die Summe der Gewichtsteile der Komponenten e<sub>1</sub> bis e<sub>5</sub> jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Beispiele für geeignete Monomere sind die bereits bei der Beschreibung des Copolymerisats (A) genannten Verbindungen.

15 Die Copolymerisate (A) und (B) sind erhältlich durch Lösungspolymerisation der Monomeren. Die Polymerisation wird vorzugsweise unter Ausschluß von Sauerstoff, z.B. durch Arbeiten in einer Stickstoff-Atmosphäre, durchgeführt. Der Reaktor  
20 ist mit entsprechenden Rühr-, Heiz- und Kühleinrichtungen sowie mit einem Rückflußkühler, in dem flüchtige Bestandteile, wie z.B. Styrol, zurückgehalten werden, ausgerüstet.

25 Die Polymerisationsreaktion wird bevorzugt bei Temperaturen von 90 bis 160°C, besonders bevorzugt 110 bis 140°C, unter Verwendung von Polymerisationsinitiatoren und ggf. Polymerisationsreglern durchgeführt.

30 Geeignete radikalische Initiatoren sind organische Peroxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid, Dicumylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylamylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,

35

1 2,2-Di-tert.-butylperoxibutan, tert.-Amylper-  
benzoat, 1,3-Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)-  
benzol, Diisopropylbenzolmonohydroperoxid und  
5 Diacylperoxide, wie z.B. Diacetylperoxid,  
Peroxiketale, wie z.B. 2,2-Di-(tert.-amyl-  
peroxi)-propan und Ethyl-3,3-di-(tert.-amyl-  
peroxi)-butyrat, thermolabile hochsubstituierte  
Ethanderivate, beispielsweise auf Basis silyl-  
10 substituierteter Ethanderivate und auf Basis  
Benzpinakol. Weiterhin können auch aliphatische  
Azoverbindungen, wie beispielsweise Azobiscyclo-  
hexannitril, eingesetzt werden.  
Die Initiatormenge beträgt in den meisten Fällen  
15 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende  
Monomerenmenge, sie kann ggf. aber auch höher lie-  
gen. Üblicherweise wird der Initiator, gelöst in  
einem Teil des für die Polymerisation eingesetzten  
Lösungsmittels, allmählich während der Polymerisa-  
20 tionsreaktion zudosiert. Bevorzugt dauert der  
Initiatorzulauf etwa 1 bis 2 Stunden länger als  
der Monomerenzulauf, um so auch eine gute Wirkung  
während der Nachpolymerisationsphase zu erzielen.  
Werden Initiatoren mit nur einer geringen Zerfall-  
25 rate, d.h. lange Halbwertszeit unter den vorlie-  
genden Reaktionsbedingungen eingesetzt, so ist es  
auch möglich, den Initiator vorzulegen.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart von Poly-  
30 merisationsreglern durchgeführt, da so Trübungen  
der Polymerlösungen besser vermieden werden kön-  
nen. Als Regler eignen sich vorzugsweise Mercapto-  
verbindungen, wobei besonders bevorzugt Mercap-  
toethanol eingesetzt wird. Andere mögliche Regler  
35

1 sind beispielsweise Alkylmercaptane, wie z.B.  
t-Dodecylmercaptan, Octylmercaptan, Phenylmercap-  
tan, Octyldecylmercaptan, Butylmercaptan, Thio-  
5 carbonsäuren, wie etwa Thioessigsäure oder Thio-  
milchsäure.

Diese Regel werden in einer Menge von bis zu 2  
Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monome-  
10 renmenge, eingesetzt. Vorzugsweise werden sie in  
einem der Monomerenzuläufe gelöst und mit den  
Monomeren zugegeben. Bevorzugt ist die zugegebene  
Reglermenge zeitlich konstant.

15 Die Polymerisation wird in einem organischen, ge-  
genüber den eingesetzten Monomeren und ggf. gegen-  
über Carbonsäureanhydriden inerten, Lösemittel  
durchführt. Bevorzugt liegt der Polymerisations-  
festkörper bei mindestens 50 Gew.-%, besonders be-  
20 vorzugt zwischen 60 und 75 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht der Reaktionsmischung. Beispiele für  
geeignete Lösemittel sind handelsübliche alky-  
lierte aromatische Kohlenwasserstoffe bzw. Gemi-  
sche mit einem Siedebereich von 150 bis 220°C,  
25 Xylol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe,  
Ester, wie z.B. Butylacetat, Butylglykolacetat,  
Ethylethoxipropionat u.ä. sowie aliphatische Koh-  
lenwasserstoffe u.ä.

30 Bevorzugt wird die Copolymerisation der Monomer-  
komponenten folgendermaßen durchgeführt:

In dem Reaktor werden zunächst mindestens  
10 Gew.-%, bevorzugt 100 Gew.-%, der insgesamt

35

1 einzusetzenden Menge der Komponente  $a_1$  zusammen  
mit einem Teil der insgesamt einzusetzenden Lö-  
sungsmittelmenge vorgelegt und auf die jeweilige  
5 Reaktionstemperatur aufgeheizt. Die restliche  
Menge des Lösungsmittels wird - wie bereits be-  
schrieben - vorzugsweise zusammen mit dem Kataly-  
sator allmählich zugefügt. Die ggf. noch vorhan-  
dene restliche Menge der Komponente  $a_1$  sowie die  
10 übrigen Monomeren (Komponenten  $a_2$  bis  $a_6$ ) werden  
zudosiert.

Wenn zur Herstellung des Acrylatcopolymerisats (A)  
bzw. (B) Vinylester-Monomere eingesetzt werden, so  
15 werden bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders  
bevorzugt 100 Gew.-% der Gesamtmenge des Vinyl-  
esters ebenfalls in die Vorlage gegeben.

Dieses spezielle Polymerisationsverfahren fördert,  
20 wie angenommen wird, die Copolymerisation und re-  
duziert die Homopolymerisation der Einzelkomponen-  
ten. Zusätzlich werden Copolymerisate mit einem  
sehr niedrigen Restmonomerengehalt erhalten, die  
klare Lösungen mit einem hohen Festkörpergehalt  
25 ergeben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate  
(A) weisen bevorzugt ein zahlenmittleres Moleku-  
largewicht von 5000 bis 25000 auf.  
30 Das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat  
(A) weist üblicherweise eine Säurezahl von 40 bis  
150 mgKOH/g, bevorzugt von 60 bis 120 mgKOH/g,  
auf. Das Copolymerisat (A) kann außerdem noch  
Hydroxylgruppen und/oder tertiäre Aminogruppen

35



1 enthalten. Bevorzugte Acrylatcopolymerisate (A)  
weisen eine Aminzahl von 0 bis 100 mgKOH/g, bevor-  
zugt von 10 bis 70 mgKOH/g, und eine OH-Zahl von 0  
5 bis 110 mgKOH/g, bevorzugt von 20 bis 90 mgKOH/g,  
auf.

Die zur Härtung der Überzugsmittel erforderlichen  
Carboxylgruppen können zumindest teilweise durch  
10 Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Monomeren  
beim Aufbau der Acrylatcopolymerisate (A) einge-  
führt werden. Es ist aber auch möglich, zumindest  
einen Teil der Carboxylgruppen des Copolymers  
durch Addition von Carbonsäureanhydriden an hy-  
15 droxylgruppenhaltige Copolymere einzuführen.

Die für die Reaktion mit den Carbonsäureanhydriden  
eingesetzten Copolymerisate weisen dabei üblicher-  
weise eine OH-Zahl von 40 bis 250 mgKOH/g, bevor-  
20 zugt von 80 bis 140 mgKOH/g, auf.

Für die Addition an die hydroxylgruppenhaltigen  
Copolymeren geeignete Carbonsäureanhydride sind  
die Anhydride von aliphatischen, cycloaliphati-  
25 schen und aromatischen gesättigten und/oder unge-  
sättigten Di- und Polycarbonsäuren wie beispiels-  
weise die Anhydride der Phthalsäure, Tetrahy-  
drophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Bernstein-  
säure, Maleinsäure, Itaconsäure, Glutarsäure, Tri-  
30 mellithsäure und Pyromellithsäure sowie deren ha-  
logenierte oder alkylierte Derivate.

Bevorzugt eingesetzt werden Anhydride der Phthal-  
säure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäure sowie  
35

1 5-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid.

Die Umsetzung der hydroxylgruppenhaltigen Copoly-  
5 meren mit den Carbonsäureanhydriden erfolgt bei  
Temperaturen von 100 bis 140°C in Gegenwart eines  
Katalysators, wie beispielsweise tertiären Aminen.

Enthalten die hydroxylgruppenhaltigen Copolymeri-  
10 sate dagegen tertiäre Aminogruppen - beispiels-  
weise durch Verwendung von Monomeren mit tertiären  
Aminogruppen oder durch vorangegangene Umsetzung  
der hydroxylgruppenhaltigen Copolymerisate mit  
Verbindungen V, die pro Molekül durchschnittlich  
15 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1, freie Isocyanatgruppe  
und mindestens 1 tertiäre Aminogruppe enthalten -,  
so kann auf einen Katalysator verzichtet werden,  
und die Reaktion kann bei niedrigen Temperaturen  
von 50 bis 130°C durchgeführt werden.

20 Besonders vorteilhaft ist es, wenn in das  
carboxylgruppenhaltige Copolymer tertiäre Amino-  
gruppen eingebaut werden, da sie eine nachfolgende  
Vernetzung des Carboxylgruppen enthaltenden Poly-  
25 merisats mit Epoxidgruppen katalysieren und so die  
Einbrenntemperaturen von Beschichtungsmitteln auf  
Basis dieser Polymerisate erniedrigt werden.

Enthält das Copolymer tertiäre Aminogruppen, muß  
30 bei der Addition von ungesättigten Carbonsäurean-  
hydriden, wie z.B. bei der Addition von Maleinsäu-  
reanhydrid, darauf geachtet werden, daß keine  
Lösungsmittel eingesetzt werden, die unter Kata-  
lyse der tertiären Stickstoffgruppen mit dem unge-

35

- 1       sättigten Carbonsäureanhydrid reagieren. Nicht  
verwendbar sind daher beispielsweise Acet n,  
Methylethylketon, Butylacetat sowie andere acety-  
5       lierende Lösungsmittel. Verwendet werden können  
Kohlenwasserstoffe und polare Lösungsmittel, wie  
Dimethylformamid, Dimethylacetamid,  
n-Methylpyrrolidon etc.
- 10       Bevorzugt werden die tertiären Aminogruppen durch  
Umsetzen des hydroxyl- und carboxylgruppenhaltigen  
Polymerisats mit Verbindungen V, die pro Molekül  
durchschnittlich 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1,  
freie Isocyanatgruppe und mindestens 1 tertiäre  
15       Aminogruppe enthalten, eingeführt. Es ist aber  
auch möglich, das hydroxylgruppenhaltige Copolyme-  
risat zunächst mit den Verbindungen V umzusetzen  
und dann erst die Carboxylgruppen durch Umsetzen  
mit einem Carbonsäureanhydrid in das Copolymer  
20       einzuführen. In diesem Fall kann - wie bereits  
ausgeführt - die Umsetzung mit dem Anhydrid bei  
niedrigen Temperaturen erfolgen.
- Die Menge der Verbindung V wird dabei so gewählt,  
25       daß das entstehende Harz eine Aminzahl von bis zu  
100 mgKOH/g aufweist. Sollen die Copolymerisate in  
Beschichtungsmitteln eingesetzt werden, die bei  
Raumtemperatur gehärtet werden, wird eine höhere  
Aminzahl von 10 bis 70 mgKOH/g eingestellt.
- 30       Die zur Einführung der tertiären Aminogruppe ver-  
wendeten Verbindungen V werden hergestellt, indem  
Diisocyanate oder Polyisocyanate mit einem stö-  
chiometrischen Unterschuß an einem tertiären Amin  
35

1 umgesetzt werden. Geeignet für diese Umsetzung  
sind tertiäre Amine der allgemeinen Formel  
NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, wobei R<sub>1</sub> bevorzugt einen Alkanolrest oder  
5 einen anderen hydroxylgruppenhaltigen Rest bedeu-  
tet und R<sub>2</sub> bzw. R<sub>3</sub> Alkyl- oder Cycloalkylreste  
darstellen können. Bevorzugt sind Dialkylalka-  
nolamine, wie z.B. Dimethylethanolamin,  
Diethylethanolamin sowie deren höhere Homologe  
10 bzw. Isomere.

Als Di- oder Polyisocyanate sind beispielsweise  
geeignet:

Aromatische Isocyanate, wie z.B. 2,4-, 2,6-To-  
luylendiisocyanat und deren Gemische, 4,4'-Di-  
15 phenylmethandiisocyanat, m-Phenyl-, p-Phenyl-,  
4,4'-Diphenyl-, 1,5-Naphthalin-, 1,4-Naphthalin,  
4,4'-Toluidin-, Xylylendiisocyanat sowie sub-  
stituierte aromatische Systeme, wie z.B. Diani-  
sidindiisocyanate, 4,4'-Diphenyletherdiisocyanate  
20 oder Chlorodiphenylendiisocyanate und höherfunk-  
tionelle aromatische Isocyanate, wie z.B.  
1,3,5-Triisocyanatobenzol, 4,4', 4"-Triisocyanat-  
triphenylmethan, 2,4,6-Triisocyanatotoluol und  
4,4'-Diphenyldimethylmethan-2,2', 5,5'-tetra-  
25 isocyanat; cyclcoaliphatische Isocyanate, wie z.B.  
1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexan-  
und Isophorondiisocyanat; aliphatische Isocyanate,  
wie z.B. Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethy-  
30 len-, Hexamethylen-, Trimethylhexamethylen-1,6-di-  
isocyanat und Trishexamethylentriisocyanat.

Vorzugsweise werden Diisocyanate mit unterschied-

1

lich reaktiven Isocyanatgruppen eingesetzt, wie  
z.B. Isophorondiisocyanat.

5

Die Umsetzung zwischen dem Amin und dem Isocyanat  
erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugs-  
weise von 20 bis 50°C. Die Mengenverhältnisse der  
Reaktionspartner werden so gewählt, daß die gebil-  
dete Verbindung V 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1,  
10 freie Isocyanatgruppen enthält.

Zusätzlich zu den oder statt der carboxylgruppen-  
haltigen Acrylatcopolymerisate (A) können die er-  
findungsgemäßen Überzugsmittel ggf. noch weitere  
15 carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensa-  
tionsharze enthalten. Geeignet sind hierfür alle  
üblicherweise in Überzugsmitteln eingesetzten  
Harze. Die Auswahl dieser Harze richtet sich weit-  
gehend nach den gewünschten Eigenschaften der  
20 Überzugsmittel in bezug auf Elastizität, Härte,  
Verträglichkeit, Polarität u.ä.

Bevorzugt werden als Komponente C Harze mit einer  
Säurezahl von 10 bis 160 mgKOH/g, besonders bevor-  
zugt von 20 bis 120 mgKOH/g, eingesetzt. Ggf. kön-  
25 nen auch die Harze C zusätzlich tertiäre Amino-  
gruppen und/oder Hydroxylgruppen enthalten. Bevor-  
zugt weisen die Harze C Aminzahlen von 0 bis 90  
mgKOH/g und/oder OH-Zahlen von 0 bis 250 mgKOH/g  
auf.  
30

Besonders bevorzugt wird in den erfindungsgemäßen  
Überzugsmitteln als Bindemittel eine Mischung aus

35

1 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, der  
Komponente (A) und 90 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 10  
bis 60 Gew.-%, mindestens eines carboxyl- und ami-  
5 nogruppenhaltigen Polyesters (Komponente C) mit  
einer Säurezahl von 10 bis 160, bevorzugt 20 bis  
120 mgKOH/g, und einer Aminzahl von 0 bis 90, vor-  
zugsweise 10 bis 60 mgKOH/g eingesetzt. Die Summe  
der Gewichtsanteile der Komponente (A) plus (C)  
10 ergibt dabei jeweils 100 Gew.-%. Bei niedrigen An-  
teilen der Komponente (A) werden als Komponente  
(A) Copolymerisate mit einem relativ hohen Anteil  
a<sub>1</sub> eingesetzt.

Der Polyester ist erhältlich durch Umsetzung von

- 15 P1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden, ggf.  
zusammen mit Monocarbonsäuren,
- P2) Polyolen, ggf. zusammen mit Monoolen, und ggf.
- 20 P3) weiteren modifizierenden Komponenten und ggf.
- P4) einer mit dem Reaktionsprodukt aus P1, P2 und  
ggf. P3 reaktionsfähigen Komponente,  
25 mit der Maßgabe, daß das Endprodukt tertiäre Ami-  
nogruppen enthält, die aus der Komponente P1  
und/oder P2 und/oder P4 stammen.

Geeignete Polycarbonsäuren (Komponente P1) zur  
30 Herstellung der Polyester sind beispielsweise  
Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure,  
Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Te-  
trabromphthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipin-  
säure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, En-

35

1 domethylenetetrahydrophthalsäure, 1,1,3-Trimethyl-  
3-phenylindan-4,5-dicarbonsäure, Trimellithsäure  
sowie Anhydride der genannten Säuren, sofern diese  
5 existieren.

Für die Herstellung von Polyestern mit möglichst  
niedriger Farbzahl ist die Verwendung von alipha-  
tischen und cycloaliphatischen Polycarbonsäuren  
10 bzw. von deren Anhydriden, die nicht nach dem  
Oxo-Prozeß hergestellt werden, bevorzugt. Beson-  
ders bevorzugt ist die Verwendung von Cyclohexan-  
dicarbonsäure, da sie zu farblosen Polymeren  
führt, die außerdem zugleich zu einer guten Trock-  
15 nung und Härteentwicklung im Lackfilm führen.  
Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbon-  
säuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden,  
wie beispielsweise Benzoesäure, tert. Butylbenzoe-  
säure, Laurinsäure, Isononansäure und Fettsäuren  
20 natürlich vorkommender Öle.

Als Komponente P1 (Carbonsäurekomponente) können  
in einer bevorzugten Ausführungsform u.a. oder  
ausschließlich Aminocarbonsäuren mit mindestens  
25 einer tert. Aminogruppe verwendet werden. Bei-  
spiele hierfür sind: Pyridin-2-carbonsäure, Pyri-  
din-3-carbonsäure, Pyridin-4-carbonsäure und Pyri-  
din-2,6-dicarbonsäure. Bevorzugt wird hierbei die  
Nicotinsäure, also Pyridin-3-carbonsäure, verwen-  
30 det, weil dies bezüglich der Katalysierung der  
Säure/Epoxid-Reaktion eine sehr reaktive Amino-  
carbonsäure ist.

Als Komponente P1 kann auch vorteilhafterweise das  
35

1 Reaktionsprodukt eines Aminoalkohols mit minde-  
stens einer tert. Aminogruppe und eines Poly-  
carbonsäureanhydrids verwendet werden. Als Bei-  
5 spiel hierfür sei das Reaktionsprodukt aus  
2-Hydroxiethylpyridin mit Phthalsäureanhydrid ge-  
nannt.

Weiterhin kann als Komponente P1 das Reaktionspro-  
dukt aus einem Polyamin mit mindestens einer ter-  
10 tiären und mindestens einer primären oder sekun-  
dären, bevorzugt sekundären, Aminogruppe und einem  
Polycarbonsäureanhydrid verwendet werden.

15 Geeignete Alkoholkomponenten P2 zur Herstellung  
des Polyesters sind mehrwertige Alkohole, wie  
Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Pentan-  
diole, Hexandiole, Neopenylglykol, Diethylengly-  
kol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol,  
20 Ditrिमethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethy-  
lolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaery-  
thrit, Trishydroxiethylisocyanurat, Polyethylen-  
glykol, Polypropylenglykol, gegebenenfalls zusam-  
men mit einwertigen Alkoholen, wie beispielsweise  
25 Butanol, Octanol, Laurylalkohol, ethoxilierten  
bzw. propoxilierten Phenolen.

Als Alkoholkomponente P2 können bevorzugt u.a.  
oder auch ausschließlich Aminoalkohole mit minde-  
30 stens einer tert. Aminogruppe verwendet werden.  
Als Beispiel hierfür seien 2-Hydroxiethylpyridin,  
Dimethylaminopropanol, Methyldiethanolamin,  
Methyldipropanolamin und Dihydroxiethylanilin ge-  
nannt. Ebenfalls bevorzugt werden als Alkoholkom-  
35



1 ponente P2 Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen mit Carbonsäuren und/oder Aminen eingesetzt.

5 Als Alkoholkomponente P2 kann so das Umsetzungsprodukt von niedrigmolekularen Epoxidharzen mit Polycarbonsäuren und/oder Polycarbonsäureanhydriden und Aminocarbonsäuren mit mindestens einer tertiären Aminogruppe und/oder Polyaminen mit mindestens einer tertiären und mindestens einer pri-  
10 mären oder sekundären Aminogruppe verwendet werden, wobei anschließend gegebenenfalls noch mit der Säure- und der Alkoholkomponente verestert und gegebenenfalls mit Polyisocyanaten modifiziert  
15 wird. Unter niedrigmolekularen Epoxidharzen sind Epoxidharze mit einem Molekulargewicht unter etwa 2000 zu verstehen.

Bei Verwendung von Epoxidharzen sollten chlorarme  
20 Typen eingesetzt werden, da sonst eine starke Verfärbung der Produkte auftreten kann.

Als modifizierte Komponente P3 werden bevorzugt Polyisocyanate und/oder Diepoxidverbindungen, gegebenenfalls auch Monoisocyanate und/oder Mono-  
25 epoxidverbindungen verwendet. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise die Toluylendiisocyanate, Hexamethylen-diisocyanat sowie Isophorondiisocyanat. Unter Diepoxidverbindungen sind  
30 Epoxidharze mit im Mittel etwa zwei Epoxidgruppen pro Molekül zu verstehen. Geeignete Monoepoxidverbindungen sind beispielsweise Olefinoxide, wie Octylenoxid, Butylglycidylether, Allylglycidylether, Phenylglycidylether, p-Butylphenol-

35

1 glycidylether, Kresylglycidylether, Styryloxid,  
Glycidylmethacrylat, Cyclohexenvinylmonoxid,  
Dipentenmonoxid,  $\alpha$ -Pinenoxid sowie Glycidylester  
5 von tertiären Carbonsäuren.

Als mit dem Reaktionsprodukt aus P1, P2 und gegebenenfalls P3 reaktionsfähige Komponenten P4 werden bevorzugt Monoisocyanate mit mindestens einer  
10 tertiären Aminogruppe verwendet. Diese können beispielsweise durch Umsetzung von geeigneten Diisocyanaten, wie Isophorondiisocyanat, mit Aminoalkoholen mit einer tertiären Aminogruppe, wie beispielsweise Hydroxiethylpyridin oder Dimethyl-  
15 aminoethanol, oder mit Polyaminen mit mindestens einer tertiären und mindestens einer sekundären oder primären Aminogruppe hergestellt werden. Die Monoisocyanate werden durch Reaktion mit freien Hydroxylgruppen des Polykondensations- und/oder  
20 Additionsproduktes unter Ausbildung einer Urethanbindung an das Bindemittelsystem gebunden.

Als Komponente P4 können auch Polyamine mit mindestens einer tertiären und mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe verwendet werden.  
25 Als Beispiel hierfür sei Dimethylaminopropylmethylamin genannt.

Als Alkoholkomponente kann auch das Ringöffnungsprodukt von Epoxidharzen mit wasserstoffaktiven  
30 Verbindungen verwendet werden. So können z.B. stufenweise zuerst Diepoxide, wie die bekannten Epikotetypen, mit Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Pyridin-2,6-dicarbonsäure, zu einem Vorprodukt um-  
35

1 ges tzt werden, welches dann als Alkoholkomponente  
weiter eingesetzt wird.

5 Weitere zum Aufbau des Polyesterharzes geeignete  
Komponenten P1 bis P2 sind der deutschen Patentan-  
meldung 36 29 470 zu entnehmen.

Wichtig ist in jedem Fall, daß das erhaltene End-  
10 produkt eine Säurezahl im Bereich von 10 bis 160,  
bevorzugt von 20 bis 120, und eine Aminzahl im Be-  
reich von 0 bis 90, bevorzugt 10 bis 60, aufweist.  
Durch Zugabe von Antioxidantien oder Reduktions-  
mitteln, wie z.B. unterphosphorige Säure, wird  
15 eine zu starke Verfärbung der Produkte während der  
Kondensation vermieden.

Die Herstellung der Carboxyl- und tertiäre Amino-  
gruppen enthaltenden Polyester und Acrylate er-  
20 folgt aus den genannten Verbindungen in üblicher  
Weise.

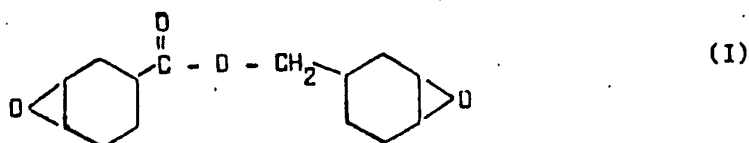
Für alle zweistufigen Varianten, bei denen ein cy-  
clisches Säureanhydrid an ein hydroxylgruppenhal-  
25 tiges Polymer addiert wird, ist es bevorzugt, die  
Anlösung des Harzes nach der Addition nicht mit  
primären, sondern mit sekundären oder tertiären  
Alkoholen durchzuführen, um so die als Nebenreak-  
tion ablaufende Alkoholyse der Halbesterbinding  
30 zurückzudrängen.

Als Vernetzungsmittel für die Reaktion mit den  
Carboxylgruppen des Copolymerisats (A) und/oder  
des Harzes (C) enthält das erfindungsgemäße Über-  
35

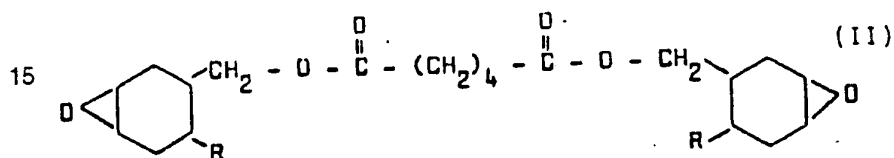
- 1 zugsmittel mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel  
mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül. Die Ein-  
satzmengen an Bindemittel und Härter werden dabei  
5 üblicherweise so gewählt, daß das Verhältnis der  
Säuregruppen des Bindemittels (Komponente (A)  
und/oder Komponente (C)) zu den Epoxidgruppen des  
Härters (Komponente (B) und/oder (D)) im Bereich  
von 0,3 : 1 bis 3 : 1 liegt.
- 10 Die Gesamtmenge an eingesetztem Bindemittel plus  
Härter (ohne Lösungsmittelanteil) liegt üblicher-  
weise zwischen 30 und 70 Gew.-%, bezogen auf das  
Gesamtgewicht des Überzugsmittels.
- 15 Als Vernetzerkomponente werden die Komponente (B)  
und/oder (D) eingesetzt. Besonders bevorzugte  
Überzugsmittel enthalten neben den carboxylgrup-  
penhaltigen Acrylatcopolymerisaten (A) und ggf.  
weiteren carboxylgruppenhaltigen Harzen (C) als  
20 Vernetzer die Epoxidharze (D).  
Die als Vernetzer geeigneten epoxidgruppenhaltigen  
Acrylatcopolymerisate (B) sind bereits auf den  
Seiten 26 bis 27 der vorliegenden Beschreibung be-  
schrieben.
- 25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Copolymerisate  
(B) weisen bevorzugt ein zahlenmittleres Moleku-  
largewicht von 800 bis 2200 auf. Das Epoxidäquiva-  
lentgewicht der Copolymerisate (B) liegt bevorzugt  
30 zwischen 250 und 550.
- Beispiele für die als Komponente (D) eingesetzten  
Epoxidharze sind Verbindungen mit mindestens zwei  
Epoxidgruppen pro Molekül, z.B. Kondensationspro-  
35

1 dukte aus Epichlorhydrin und Bisphenol A, cycloaliphatische Bisepoxide, die den Formeln (I) und (II) entsprechen:

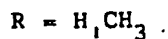
5



10



20



Weiterhin als Komponente (D) geeignet sind beispielsweise Epoxidierungsprodukte natürlich vorkommender Fette, Öle, Fettsäurederivate, modifizierte Öle sowie epoxidierte Polybutadiene, die durch Reaktion von handelsüblichen Polybutadienölen mit Persäuren bzw. organischen Säure-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Mischungen entstehen, epoxidgruppenhaltige Novolake, Glycidylether eines mehrwertigen Alkohols, z.B. Ethylenglykoldiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Sorbitolpolyglycidylether, Trimethylolpropanpolyglycidylether und Pentaerythritpolyglycidylether und niedermolekulare

35

1 Acrylatharze mit seitenständigen Oxirangruppen.

Des weiteren können auch vorteilhaft als Ver-  
5 netzungsmittel (D) Umsetzungsprodukte von hy-  
droxylgruppenhaltigen Polyepoxiden mit Di- oder  
Polyisocyanaten eingesetzt werden, wie sie z.B.  
durch Umsetzung OH-funktioneller Epoxide, wie z.B.  
vor Sorbitolpolyglycidylethern, mit Isophorondi-  
10 isocyanat entstehen.

Ebenfalls als bevorzugte Vernetzungsmittel (D)  
eingesetzt werden polare Epoxide, beispielsweise  
auf der Basis eines Umsetzungsproduktes von Mela-  
15 minharzen mit Acrylamid unter anschließender  
Epoxidierung der Acryl-Doppelbindung. Beispielhaft  
für diese Substanzklasse sei das Handelsprodukt  
Santolink LSE 4103 der Firma Monsanto genannt, bei  
dem das Epoxidharzgrundgerüst ein zweikerniges  
20 Melamin ist, das Molekulargewicht bei ca. 1200  
liegt und das Epoxid-Äquivalentgewicht bei ca. 300  
liegt.

Ggf. kann ein Vernetzungskatalysator zur Katalyse  
25 der Carboxi-Epoxi-Reaktion verwendet werden. Hier-  
bei eignen sich besonders tertiäre Amine, quartäre  
Ammoniumverbindungen, wie z.B. Benzyltrimethyl-  
ammoniumchlorid, spezielle Chromverbindungen sowie  
Zinnverbindungen. Selbstverständlich erübrigt sich  
30 der Einsatz eines Vernetzungskatalysators in den  
meisten Fällen, bei denen bereits tertiäre Amino-  
gruppen in das Acrylatcopolymerisat eingebaut  
sind. Durch den Einsatz eines internen oder exter-  
nen Vernetzungskatalysators werden tiefere Ein-

35

1 brenntemperaturen und kürzere Einbrennzeiten er-  
reicht. Vorzugsweise wird der Vernetzungskatalysa-  
tor in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen  
5 auf das Gewicht der Epoxidkomponente, verwendet.

Für die erfindungsgemäßen Überzugsmittel geeignete  
Lösemittel sind beispielsweise Toluol, Xylol, Bu-  
tanol, Ethylacetat, Butylacetat, Pentylacetat,  
10 Glutarsäuredimethylester, Bernsteinsäuredi-  
methylester, 1-Methoxipropyl-2-acetat,  
2-Ethylhexanol, Ethylenglykoldiacetat, Ethylengly-  
kolmonoethyl- und -butylether oder deren Acetate,  
Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldi-  
15 methylether, Aromaten enthaltende Benzine, Cyclo-  
hexanon, Methylethylketon, Aceton, Acetoxiglykol-  
säurebutylester, Acetoxiglykolsäureethylester.

Diese Lösemittel können einzeln oder auch als  
20 Mischung verschiedener Lösemittel eingesetzt wer-  
den.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können außer-  
dem gegebenenfalls Pigmente sowie Hilfs- und Zu-  
satzstoffe enthalten. Geeignete Zusatzstoffe und  
25 Hilfsmittel sind beispielsweise Füllstoffe, wie  
z.B. Talkum, Glimmer, Kaolin, Kreide, Quarzmehl,  
Asbestmehl, Bariumsulfat, Silikate, Glasfasern und  
Antiabsetzmittel, wie beispielsweise fein ver-  
30 teilte Kieselsäure, Bentonit, kolloide Silikate  
und dergleichen; Verlaufsmittel, Silikonöle,  
Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäu-  
reester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mat-  
tierungsmittel, UV-Absorber und Lichtschutzmittel.

35

1

Die Pigmente und Füllstoffe werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels, eingesetzt.  
5 Die Einsatzmenge der Hilfs- und Zusatzstoffe beträgt üblicherweise 0,2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels. Der Lösemittelgehalt der Überzugsmittel beträgt gewöhnlich  
10 von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels. Der Anteil an Bindemittel plus Härter beträgt im allgemeinen 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Überzugsmittels.

15

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel erfolgt in bekannter Weise durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Bestandteile.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Überzugsmittel erfolgt bevorzugt durch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Acrylatcopolymerisat (A) und/oder (B) durch Lösungspolymerisation bei Temperaturen zwischen 90 und 160 °C, bevorzugt  
25 zwischen 110° und 140°C, hergestellt wird, indem

25

1.) mindestens 10 Gew.-% der Gesamtmenge des Polysiloxanmakromonomers  $a_1$  vorgelegt werden und

30

2.) die anderen Monomeren und der ggf. vorhandene Rest des Polysiloxanmakromonomers  $a_1$  zudosiert werden.

35

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel können durch



1       Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder  
      Streichen auf ein Substrat in Form eines Films  
      aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu  
5       einem festhaftenden Überzug gehärtet wird.

      Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich  
      - wenn durch entsprechende Wahl der Härterkompo-  
      nente - niedrige Härtungstemperaturen zwischen  
10       ca. 10°C und 130°C, bevorzugt  $\leq 80^\circ\text{C}$ , angewandt  
      werden können (s.o.) - für die Reparaturlackierung  
      von Kraftfahrzeugen sowie insbesondere für die  
      Verwendung als Deck- und Klarlack, aber auch als  
      Grundierung und Füllermaterial. Sie eignen sich  
15       insbesondere auch als Klarlack über einer Basis-  
      schicht einer Metallic-Mehrschichtlackierung.

      Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen nä-  
      her erläutert. Alle Angaben über Teile und  
20       Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht  
      ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

1. Herstellung verschiedener carboxylgruppenhalti-  
      ger Acrylatcopolymerisate (A)

25       Die Herstellung der Acrylatcopolymerisate (A) er-  
      folgte jeweils in einem 4-Liter-Edelstahlpoly-  
      merisationskessel mit Rührer, Rückflußkühler, zwei  
      Monomerenzuläufen und einem Initiatorzulauf. Die  
30       jeweils angegebenen Komponenten werden eingewogen  
      und dann die Vorlage auf 110°C aufgeheizt.

      Mit dem Start aller Zuläufe wird gleichzeitig be-  
      gonnen, innerhalb von 3 h werden die beiden Mono-

35

1

merenzuläufe gleichmäßig zudosiert, innerhalb von  
4 h wird der Initiatorzulauf zudosiert. Während  
5 der Polymerisation wird die Temperatur im Kessel  
auf 108 - 110°C gehalten. Danach wird noch 2 h  
nachpolymerisiert. Die so erhaltene Acrylatharzlö-  
sung hat einen Festkörper von 50 %.

Es werden anschließend die entsprechenden Teile  
10 Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPSA) zugegeben  
(siehe Tabelle) und bei 110°C an das Acrylatharz  
addiert. Nachdem die Säurezahlbestimmung in wäß-  
riger und alkoholischer KOH gleiche Werte ergibt,  
wird mit sek. Butanol auf 50 % Festkörpergehalt  
15 verdünnt.

Als Siloxanmakromonomer wurde das Handelsprodukt  
Marubeni® AK 5 der Firma Toagosei Chemical  
Industries Co., LTD. eingesetzt. Es weist ein zah-  
lenmittleres Molekulargewicht von ca. 5000 und im  
20 Mittel eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung  
pro Molekül auf.

## Tabelle:

25

Beispiel	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Gehalt (Teile)	309,8	178,8	310,3	310,2	324,7	315,5	313,8	104,6

30 HHPSA

35

1 1.1. Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A<sub>1</sub>)

Vorlage:

- 5     13    Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni<sup>R</sup> AKS)  
     552,2 Teile Butylacetat  
     552,2 Teile Xylol

10 Monomerenzulauf A:

- 130    Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
     130    Teile Ethylhexylacrylat  
     195    Teile Hydroxibutylacrylat  
15    312    Teile n-Butylacrylat

Monomerenzulauf B:

- 208    Teile Hexandioldimethacrylat  
20    195    Teile Hydroxiethylmethacrylat  
     130    Teile Styrol  
     6,5    Teile Mercaptoethanol  
     0,7    Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

- 65    Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
     130    Teile Butylacetat  
     130    Teile Xylol

- 30    Viskosität (original): >40 dPa s (23°C)  
     Säurezahl (wässrig/alkoholisch): 67,5/71,1 mgKOH/g

35

1 1.2 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A2)

Vorlage:

- 5 22,7 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni<sup>®</sup> AK5)  
596,1 Teile Butylacetat  
596,1 Teile Xylol

10 Monomerenzulauf A:

- 195 Teile Hydroxibutylacrylat  
173,3 Teile Ethylhexylacrylat  
15 355,3 Teile n-Butylacrylat

Monomerenzulauf B:

- 208 Teile Hexandioldimethacrylat  
20 173,3 Teile Cyclohexylmethacrylat  
185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
6,5 Teile Mercaptoethanol  
0,65 Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

- 33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
67,6 Teile Butylacetat  
67,6 Teile Xylol

- 30 Viskosität (original): 3,0 dPa s (23°C)  
Säurezahl (wässrig/alkoholisch): 75,5/80,4 mgKOH/g

35

51

1 1.3 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A3)

Vorlage:

5 596,1 Teile Butylacetat  
596,1 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

10 65 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
195 Teile Hydroxibutylacrylat  
162,5 Teile Ethylhexylacrylat  
312 Teile n-Butylacrylat

15 Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat  
162,5 Teile Cyclohexylmethacrylat  
20 185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
22,8 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)  
6,5 Teile Mercaptoethanol  
0,7 Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
67,6 Teile Butylacetat  
67,6 Teile Xylol

30 Viskosität (original): 11,0 dPa s (23°C)  
Säurezahl (wässrig/alkoholisch): 74,7/71,2 mgKOH/g

35

1 1.4 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A4)

Vorlage:

- 5  
596,1 Teile Butylacetat  
596,1 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

- 10  
195 Teile Hydroxibutylacrylat  
173,3 Teile Ethylhexylacrylat  
355,3 Teile n-Butylacrylat

15 Monomerenzulauf B:

- 208 Teile Hexandioldimethacrylat  
173,3 Teile Cyclohexylmethacrylat  
185,9 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
20 22,7 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)  
6,5 Teile Mercaptoethanol  
0,65 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

- 25  
33,8 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
67,6 Teile Butylacetat  
67,6 Teile Xylol

- 30 Viskosität (original): 2,4 dPa s (23°C)  
Säurezahl (wäβrig/alkoholisch): 72,4/70,9 mgKOH/g

35

53

1 1.5 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A5)

Vorlage:

- 5 32,5 Teile Siloxanmakromonomer (Maruben<sup>®</sup> AK5)  
546,9 Teile Butylacetat  
546,9 Teile Xylol

10 Monomerenzulauf A:

- 130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
195 Teile Hydroxibutylacrylat  
15 305,5 Teile n-Butylacrylat  
130 Teile Ethylhexylacrylat

Monomerenzulauf B:

- 20 208 Teile Hexandioldimethacrylat  
195 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
123,5 Teile Styrol  
6,5 Teile Mercaptoethanol  
0,7 Teile Triisodecylphosphit

25 Initiatorzulauf:

- 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
130 Teile Butylacetat  
30 130 Teile Xylol

Viskosität (original): thixotrop

Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 76,8/78,1 mgKOH/g

35

1

1.6 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A6)

5

Vorlage:

- 81,3 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni<sup>®</sup> AK5)  
531,9 Teile Butylacetat  
10 531,9 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

- 15 130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
195 Teile Hydroxibutylacrylat  
295,8 Teile n-Butylacrylat  
130 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

- 208 Teile Hexandioldimethacrylat  
195 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
113,5 Teile Styrol  
25 6,5 Teile Mercaptoethanol  
0,7 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

- 30 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
130 Teile Butylacetat  
130 Teile Xylol

Viskosität (original): &gt;40 dPa s

35



55

1 Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 79,1/78,7 mgKOH/g

1.7 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A7)  
5 (Vergleich)

Vorlage:

162,5 Teile Siloxanmakromonomer (Marubeni® AK5)  
10 503,5 Teile Butylacetat  
503,5 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

15 130 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
195 Teile Hydroxibutylacrylat  
279,5 Teile n-Butylacrylat  
130 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

208 Teile Hexandioldimethacrylat  
195 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
25 97,5 Teile Styrol  
6,5 Teile Mercaptoethanol  
0,7 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

30 65 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
130 Teile Butylacetat  
130 Teile Xylol

35

56

- 1 Viskosität (original): >40 dPa s (23°C)  
Säurezahl (wäBrig/alkoholisch): 70,2/69,9 mgKOH/g

5 1.8 Herstellung eines Acrylatcopolymerisats (A8)  
(Vergleich)

Vorlage:

- 10 231,9 Teile Butylacetat  
231,9 Teile Xylol

Monomerenzulauf A:

- 15 50 Teile Dimethylaminoethylmethacrylat  
75 Teile Hydroxibutylacrylat  
120 Teile n-Butylacrylat  
50 Teile Ethylhexylacrylat

20 Monomerenzulauf B:

- 80 Teile Hexandioldimethacrylat  
75 Teile Hydroxiethylmethacrylat  
25 50 Teile Styrol  
2,5 Teile Mercaptoethanol  
0,25 Teile Triisodecylphosphit

Initiatorzulauf:

- 30 13 Teile 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril)  
26 Teile Butylacetat  
26 Teile Xylol

35

1 Viskosität (original): >26 dPa s (23°C)  
Säurezahl (wäßrig/alkoholisch): 75/77 mgKOH/g

5 2. Herstellung eines Polyesterharzes

In einem 4-Liter-Polykondensationskessel mit Rührer, dampfbeheizter Kolonne und Wasserabscheider werden 488 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid, 515  
10 Teile 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 752 Teile Trimethylolpropan, 72,5 Teile Neopentylglykol, 82,8  
Teile Methyldiethanolamin, 200 Teile Isononansäure, 77 Teile Benzoesäure, 88 Teile Xylol und  
1,14 Teile Triisodecylphosphit gegeben und langsam  
15 aufgeheizt. Es wird bei einer Temperatur von max. 190°C bis zu einer Säurezahl von 20 mgKOH/g und einer Viskosität von 2,0 dPas (50 %ig in Butylglykol) kondensiert, anschließend wird gekühlt und  
bei 130°C mit 886 Teilen Xylol angelöst. Nach weiterem  
20 Kühlen auf 50°C werden nun zu dieser Lösung 321,3 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid und 1,12  
Teile Triisodecylphosphit gegeben. Die Addition des Anhydrides erfolgt bei max. 50°C bis eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine Viskosität von 2,4  
25 dPas (50 %ig in Butylglykol) erreicht ist. Danach wird mit 377 Teilen Xylol und 147 Teilen sek. Butanol angelöst.  
Der so erhaltene Polyester hat einen Festkörper von 61,5 %, eine Säurezahl von 68 mgKOH/g und eine  
30 Viskosität von 13,5 dPas (original).

1 Herstellung einer Härterlösung 1

63,8 Teile eines handelsüblichen, aliphatischen  
5 Epoxidharzes mit einem Molgewicht von ca. 1200 und  
einem Epoxidäquivalentgewicht von ca. 250 - 550  
auf der Basis eines zweikernigen Melaminharzes,  
umgesetzt mit Acrylamid und anschließender Epoxi-  
dierung der Acryl-Doppelbindungen (Handelsprodukt  
10 Monsanto LSE 4114 der Firma Monsanto) und 36,2  
Teile Methoxipropanol werden gemischt.

Herstellung einer Lackverdünnung 1

15 50 Teile Methoxipropanol, 25 Teile 1-Methoxipro-  
pylacetat-2 und 25 Teile n-Butanol werden ge-  
mischt.

Beispiele 1 bis 6

20 53 Teile der Copolymerisationslösungen A1 oder A2 oder  
A3 oder A4 oder A5 oder A6, 27 Teile des Poly-  
esterharzes 1, 1 Teil eines handelsüblichen Licht-  
schutzmittels auf Basis Benztriazol (Handelspro-  
dukt Tinuvin<sup>R</sup> 900 der Firma Ciba Geigy), 1 Teil  
25 eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis  
eines sterisch gehinderten Amins (Handelsprodukt  
Tinuvin<sup>®</sup> 440 der Firma Ciba Geigy) und 18 Teile  
Methoxipropanol werden nacheinander mit einem  
30 Dissolver verrührt.  
Kurz vor der Applikation des Klarlackes werden 50  
Teile der Härterlösung 1 und 30 Teile Lackverdün-  
nung 1 zugemischt. Die Zusammensetzung der Klar-  
lacke ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die so her-

35

1 gestellten Lackmischungen wurden als Klarlack nach  
dem Naß-in-Naß-Verfahren auf einen handelsüblichen  
konventionellen Silbermetallic-Basislack (Basis  
5 Polyesterharz, Melaminharz und Celluloseacetobuty-  
rat, Handelsprodukt AE 54 der Firma BASF Lacke +  
Farben AG; Trockenfilmschichtdicke  $20 \pm 5 \mu\text{m}$ ) mit  
einer Trockenfilmschichtdicke von  $50 \pm 10 \mu\text{m}$   
appliziert.

10 Die so erhaltenen Beschichtungen wurden sofort auf  
Trocknung geprüft (berührtrocken). Für die weite-  
ren Prüfungen wurden zunächst alle Tafeln 1 h bei  
Raumtemperatur und 30 min bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet.

15 Nach 24 h weiterer Trocknung bei Raumtemperatur  
wurde die Pendelhärte nach König, die Benzin-  
festigkeit mit Hilfe des Gasspilltestes sowie die  
Haftung mit Hilfe des Abklebetestes bestimmt. Nach  
7-tägiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden die  
20 Elastizität mittels der Erichsen-Tiefung, die Wit-  
terungsbeständigkeit mit Hilfe des Volvo-Tests so-  
wie die Kratzfestigkeit der resultierenden Be-  
schichtungen bestimmt. Ferner wurden die in Ta-  
belle 3 angegebenen Prüfungen durchgeführt.

#### 25 Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Die Herstellung, Applikation, Aushärtung und Prü-  
fung der Klarlacke der Vergleichsbeispiele 1 bis 3  
erfolgte analog zu den Beispielen 1 bis 6. Der  
30 Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 unterscheidet  
sich von denen der Beispiele 1 bis 6 lediglich da-  
durch, daß statt eines erfindungsgemäßen Copolyme-  
risats (A) nun ein siloxangruppenhaltiges Copoly-

35

1 merisat (A7) mit einem zu hohen Gehalt an Polysiloxanmakromonomer  $a_1$  eingesetzt wird .

Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 2 unterscheidet sich von denen der Beispiele 1 bis 6 dadurch,  
5 daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats (A) nun ein siloxangruppenfreies Copolymerisat (A8) eingesetzt wurde. Ferner ist der Zusatz von 0,01 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klarlackes einschließlich Härterlösung 1 und Verdünnung 1, eines Fluortensids als Verlaufsmittels erforderlich.

Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 3 unterscheidet sich von denen der Beispiele 1 bis 6 dadurch,  
15 daß statt eines erfindungsgemäßen Copolymerisats (A) nun ein siloxangruppenfreies Copolymerisat (A8) eingesetzt wurde. Ferner wurden dem Klarlack 0,1 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Klarlackes, eines handelsüblichen Silikon-Additivs  
20 (Handelsprodukt Tegoglide® 410 der Firma Tegochemie Essen) zugesetzt.

Die Zusammensetzung der Klarlacke ist in Tabelle 2 angegeben. Die Prüfergebnisse der Beschichtungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

25

30

35

Tabelle 1: Zusammensetzung (in Gew.-%) und Kennzahlen der Copolymerisate A1 bis A8

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Dimethylaminoethylmethacrylat	10,0	-	5,0	-	10,0	10,0	10,0	10,0
Ethylhexylacrylat	10,0	13,3	12,5	13,3	10,0	10,0	10,0	10,0
Hydroxibutylacrylat	14,9	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
n-Butylacrylat	23,9	27,4	24,0	27,4	23,5	22,75	21,5	24,0
Hexandioldimethacrylat	15,9	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Hydroxiethylmethacrylat	14,9	14,3	14,3	14,3	15,0	15,0	15,0	15,0
Styrol	10,0	-	-	-	9,5	8,75	7,5	10,0
Cyclohexylmethacrylat	-	13,3	12,5	13,3	-	-	-	-
Siloxanmakromonomer	0,4	0,7	0,7	0,7	1,0	2,5	5	-
OHZ (Zwischenprodukt) (mgKOH/g)	115,3	114,2	115,1	115,1	115,3	115,3	115,3	119,8
OHZ (End) (mgKOH/g)	27,3	22,2	25,3	25,2	23,6	25,9	26,0	39,4
Säurez.(End) (mgKOH/g) wäßrig	67,5	75,5	74,7	72,4	79,1	76,8	70,2	70,0
Säurez. (End) (mgKOH/g) alkoholisch	71,1	80,4	71,2	70,9	78,7	78,1	69,9	70,4
Aminzahl (End) (mgKOH/g)	28,5	-	14,0	-	27,6	27,9	27,8	27,6
Siloxan in	Vorl.	Vorl.	zul.	zul.	Vorl.	Vorl.	Vorl.	-

1      Tabelle 2: Klarlackzusammensetzungen in Teilen

Beispiel	1	2	3	4	5	6	V1	V2	V3
5      Cop. A1	53								
Cop. A2		53							
Cop. A3			53						
Cop. A4				53					
Cop. A5					53				
10      Cop. A6						53			
Cop. A7							53		
Cop. A8								53	53
Polyester	27	27	27	27	27	27	27	27	27
Tinuvin® 900	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15      Tinuvin® 440	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Methoxi-									
propanol	18	18	18	18	18	18	18	17,99	17,9
Fluortensid	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
Silikon	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
20      Härterlösg.1	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Verdünnung 1	30	30	30	30	30	30	30	30	30

25      Alle Klarlacke wurden mit der Verdünnung 1 auf eine  
 Spritzviskosität von 18 - 20 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher  
 bei 23°C eingestellt. Der Festkörpergehalt der Klarlacke  
 bei Spritzviskosität lag bei 40 - 45 %.

30

35



35  
Tabelle 3: Prüfergebnisse

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Pendelhärte (s) 1)	76	67	63	60	70	75
Berührtrocken (min.)	20	30	60	75	20	20
Abklebetest 2)	3	3	1	0	3	3
Gasspilltest 3)	10	10	10	10	10	10
Gasspilltest 10 Rd Volvo	9	9	-9)	-9)	9	10
Erichsentiefung (mm)	6	6	6	5	6	6
Volvo-Test 4)	m3 gl	m4 gl	m5 g2	m5 g3	m2 gl	m1 gl
10 Runden	g.l.a.	l.a.	s.a.	s.a.	g.l.a.	g.l.a.
Kratzfestigk. 5)	l.m.	m.	m.	s.m.	l.m.	l.m.
Randwinkel 6) (°)	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90
Überlackierbarkeit 7)	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.	i.O.	i.O.
Verlauf	i.O.	i.O.	n.i.O.	n.i.O.	i.O.	l.g.10)
DOI 8)	93	94	90	90	93	94
Trübung	keine	keine	leicht	leicht	leicht11)	stark12)

9) Nicht mehr auswertbar, gestörte Oberfläche

10) Verlauf leicht gestört

11) Trübung verschwindet nach Umrühren

12) Trübung wird geringer nach Umrühren

Tabelle 4: Prüfergebnisse

	V1	V2	V3
Pendelhärte (s) 1)	-	-	-
Berührtrocken (min.)	-9)	71	70
Abklebetest 2)	-	45	45
Gasspilltest 3)	-	1	1
Gasspilltest 10 Rd Volvo	-	5	5
Erichsentiefung (mm)	-	4	5
Volvo-Test 4)	-	4,5	5
10 Runden	-	m5 g3	m5 g3
Kratzfestigk. 5)	-	s.a.	s.a.
Randwinkel 6) (°)	-	s.m.	m.
Überlackierbarkeit 7)	-	75-85	80-90
Verlauf	-	n.i.O.	i.O.
DOI	-	i.O.	i.O.
Trübung	-	81	82
	-	keine	keine

1 Erläuterungen zu Tabelle 3 und Tabelle 4:

- 5 1) Pendelhärte nach König in s  
2) Tesakrepp<sup>®</sup> 4330 wird auf den Film geklebt und  
nach 1 h entfernt. Die Markierung wird visuell  
beurteilt:  
10 3 = keine Markierung, 2 = leichte Markierung,  
1 = Markierung, 0 = starke Markierung
- 3) 5 ml handelsübliches Superbenzin werden auf  
die 45° schräg gestellte Festplatte gegeben.  
15 Nach 5 min wird die Markierung beurteilt: 1 =  
sehr starke Markierung, 10 = keine Markierung.  
Dieser Test wird an Tafeln, die 1 h bei RT, 30  
min 60°C und 24 h bei RT getrocknet wurden  
durchgeführt. Ferner wird dieser Test an Ta-  
20 feln wiederholt, die 10 Belastungsrunden im  
Volvo-Test ausgesetzt waren.
- 4) Die Testbleche werden 10 Belastungsrunden aus-  
gesetzt, wobei eine Runde sich folgendermaßen  
25 zusammensetzt: 4 h Lagerung bei 50°C, an-  
schließend 2 h Lagerung bei 35°C und 100 %  
rel. Luftfeuchte, anschließend 2 h Lagerung  
bei 35°C, 100 % rel. Luftfeuchte und 2 l SO<sub>2</sub>  
auf 300 l Luft und schließlich 16 h Lagerung  
30 bei - 30°C.  
Danach wird der Blasengrad nach DIN 53 209 und  
beurteilt: g.l.a. = glanz leicht angequollen,  
l.a. = leicht angequollen, s.a. = stark ange-  
quollen.

35

- 1
- 5) 250 g Seesand werden aus 1 m Höhe auf eine 45°  
schräg gestellte Testtafel auf eine Fläche von  
5 x 5 cm aufgegeben. Anschließend wird die  
5 Markierung beurteilt: l.m. leicht markiert, m  
= markiert, s.m. = stark markiert.
- 6) Die Randwinkelmessung erfolgte am Wasser-  
10 tropfen.
- 7) Die Prüftafeln werden 1 h bei RT, 30' bei 60°C  
und 24 h bei Raumtemperatur (RT) getrocknet.  
Dann wurde mit Schleifpapier 600 trocken die  
15 obere Hälfte der Prüftafeln angeschliffen.  
Dann wurde die linke Hälfte (geschliffener und  
ungeschliffener Teil) mit einem handelsübli-  
chen konventionellen Basislack auf Basis Poly-  
20 esterharz, Melaminharz und Celluloseacetobuty-  
rat (AE 54 der Firma BASF Lacke + Farben AG,  
Münster) überspritzt. Anschließend wurde das  
gesamte Testblech mit dem jeweiligen Klarlack  
überzogen (Trockenfilmschichtdicke 50 - 60  
25 µm). Die Tafel wurde dann 30 min. bei 60°C ge-  
trocknet. Anschließend wurde die Beschichtung  
visuell beurteilt: i.O. = in keinem Bereich  
sind Anquellungen zu beobachten.
- 8) Gemessen mit dem Gerät 1792 der Firma ATI  
30 Systems Inc., 32355 Howard Ave. Madison  
Heights, Michigan, USA
- 9) Der Klarlack des Vergleichsbeispiels 1 ist  
35

1       sehr stark trübe. Beim Aufspritzen erhält man  
sehr stark gestörte Oberflächen. Weitere Prü-  
fungen wurden daher nicht durchgeführt.

5       Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Der Vergleich der Beispiele 1 bis 6 mit den Ver-  
gleichsbeispielen 1 bis 3 zeigt, daß durch den  
Einbau geringer Mengen des Polysiloxanmakromono-  
10       mers  $a_1$  die Benzinfestigkeit der resultierenden  
Beschichtungen deutlich verbessert wird. Auch die  
Benzinfestigkeit der resultierenden Beschichtun-  
gen nach Belastung (10 Runden im Volvo-Test) ist  
15       deutlich verbessert. Ferner sind auch die Kratz-  
festigkeit und Oberflächenglätte der resultieren-  
den Beschichtung deutlich verbessert.

Der Vergleich des Beispiels 1 mit dem Ver-  
gleichsbeispiel 2 zeigt außerdem, daß durch den  
Einbau geringer Mengen des Polysiloxanmakromono-  
20       mers  $a_1$  die Überlackierbarkeit der resultierenden  
Beschichtungen bereits nach 24 h Lagerung bei  
Raumtemperatur erreicht ist, daß der Decklack-  
stand verbessert ist und daß die Kurzzeitbewitte-  
rungsergebnisse im Volvotest von einem nicht ak-  
25       zeptablen Niveau auf ein akzeptables Niveau ver-  
bessert werden.

Der Vergleich der Beispiele 2 und 4 sowie der  
Beispiele 5 und 6 zeigt ferner, daß vorteilhaf-  
30       terweise das Polysiloxanmakromonomer  $a_1$  bei der  
Herstellung des Copolymerisats A vorgelegt wird,  
daß aber auch akzeptable Resultate erhalten wer-  
den, wenn das Polysiloxanmakromonomer  $a_1$  mit den  
übrigen Monomeren zudosiert wird.

35

1 Patentansprüche:

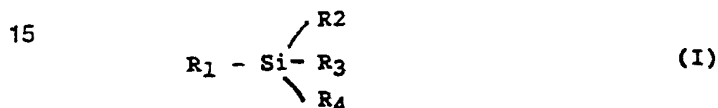
- 5 1. Überzugsmittel, das als Bindemittel mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Polymer und als Härter mindestens ein Epoxidharz mit im Mittel mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugsmittel
- 10 A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung
- 15 des Copolymerisats (A) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$  mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,
- 20 und/oder
- B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acrylatcopolymerisat (B), das erhältlich ist durch Lösungspolymerisation unter Verwendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des
- 25 Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$  und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen pro Molekül,
- 30
- 35

- 1
- 5 C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxylgruppenhaltige Additions- und/oder Kondensationsharze und
- D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze enthält.
- 10 2. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) hergestellt worden ist unter Verwendung von 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) bzw. (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$ .
- 15 3. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxidgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) hergestellt worden ist unter Verwendung von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Copolymerisats (A) bzw. (B) eingesetzten Monomeren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$ .
- 20 4. Überzugsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) hergestellt worden ist unter Verwendung von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung
- 25 35

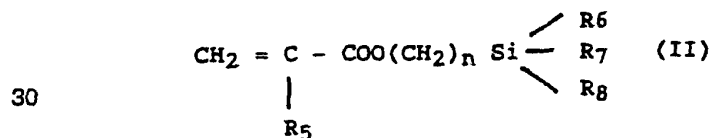
70

1  
 1     lung des Copolymerisats (A) eingesetzten Mono-  
 meren, eines oder mehrerer Polysiloxanmakro-  
 monomerer  $a_1$ .

5  
 5. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis  
 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatco-  
 polymerisat (A) und/oder (B) hergestellt wor-  
 10     den ist unter Verwendung eines oder mehrerer  
 Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$ , die hergestellt  
 worden sind durch Umsetzung von 70 bis 99,999  
 Mol-% einer Verbindung (1), dargestellt durch  
 die Formel (I)



20     in welcher  $\text{R}_1$  eine aliphatische Kohlenwasser-  
 stoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen oder einen  
 Phenylrest darstellt und  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  jeweils  
 für einen Halogenrest oder einen Alkoxirest  
 25     mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxylgruppe  
 stehen, mit 30 bis 0,001 Mol-% einer Verbin-  
 dung (2), dargestellt durch die Formel (II)

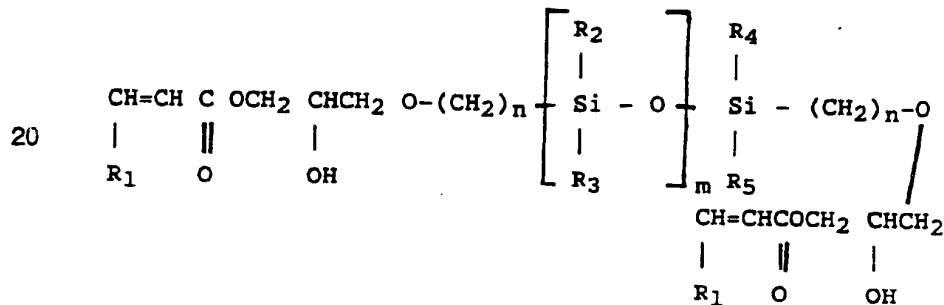


35     in welcher  $\text{R}_5$  ein Wasserstoffatom oder einen



1 Methylrest darstellt,  $R_6$ ,  $R_7$  und  $R_8$  jeweils  
für Halogen, OH oder einen Alkoxirest mit 1  
bis 4 C-Atomen oder eine aliphatische Kohlen-  
wasserstoffgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen,  
5 wobei wenigstens einer der Reste  $R_6$ ,  $R_7$  oder  
 $R_8$  Halogen, OH oder eine Alkoxigruppe ist und  
n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt.

10 6. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis  
4, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatco-  
polymerisat (A) und/oder (B) hergestellt wor-  
den ist unter Verwendung eines oder mehrerer  
15 Polysiloxanmakromonomerer a<sub>1</sub>, die



mit

30  $R_1 = H \text{ oder } CH_3$

$R_2, R_3, R_4, R_5 =$  gleiche oder verschiedene  
aliphatische Kohlenwasser-  
stoffreste mit 1 bis 8

- 1 C-Atomen, insbesondere  
Methyl, oder Phenylrest
- 5  $n = 2$  bis 5, bevorzugt 3  
 $m = 8$  bis 30
- 10 7. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat (A) eine Säurezahl von 40 bis 150 mgKOH/g und eine Aminzahl von 0 bis 100 mgKOH/g und/oder eine OH-Zahl von 0 bis 110 mgKOH/g aufweist.
- 15 8. Überzugsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Acrylatcopolymerisat (A) eine Säurezahl von 60 bis 120 mgKOH/g und/oder eine Aminzahl von 10 bis 70 mgKOH/g und/oder eine OH-Zahl von 20 bis 90 mgKOH/g aufweist.
- 20 9. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (A) erhältlich ist durch Copolymerisation von
- 25  $a_1$ ) 0,05 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, eines oder mehrerer Polysiloxanmakromonomerer  $a_1$ ,
- 30  $a_2$ ) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines oder mehrerer carboxylgruppenhaltiger, ethylenisch ungesättigter Monomerer,
- 35

- 1 a<sub>3</sub>) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30  
Gew.-%, eines oder mehrere vinylaromati-  
scher Kohlenwasserstoffe,
- 5 a<sub>4</sub>) 0 bis 99,95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis  
60 Gew.-%, eines oder mehrerer hydroxyl-  
gruppenhaltiger, ethylenisch ungesättig-  
ter Monomerer,
- 10 a<sub>5</sub>) 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20  
Gew.-%, eines oder mehrerer Monomerer mit  
mindestens zwei polymerisierbaren, ethy-  
lenisch ungesättigten Doppelbindungen und
- 15 a<sub>6</sub>) 0 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer ande-  
rer ethylenisch ungesättigter copolymeri-  
sierbarer Monomerer,  
wobei die Summe der Gewichtsanteile der Kom-  
ponenten a<sub>1</sub> bis a<sub>6</sub> jeweils 100 Gew.-% beträgt  
20 und wobei die Einsatzmengen der Komponenten  
a<sub>2</sub> und a<sub>4</sub> nicht beide gleichzeitig Null sein  
dürfen, und ggf. dieses in der ersten Stufe  
erhaltene Copolymer - falls es Hydroxylgrup-  
pen enthält - mit Carbonsäureanhydriden umge-  
25 setzt worden ist, wobei die Menge an einge-  
setzten Carbonsäureanhydriden so gewählt wor-  
den ist, daß das entstehende Copolymer (A)  
die gewünschte Säurezahl aufweist.
- 30 10. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis  
9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Binde-  
mittel eine Mischung enthält aus
- 35

- 1 I.) 10 bis 95 Gew.-% mindestens carboxyl-  
gruppenhaltigen Acrylatcopolymerisats  
(A) und
- 5 II.) 90 bis 5 Gew.-% mindestens eines  
carboxyl- und aminogruppenhaltigen Poly-  
esters (C) mit einer Säurezahl von 10  
bis 160 mgKOH/g, bevorzugt 20 bis 120  
10 mgKOH/g und einer Aminzahl von 0 bis 90,  
bevorzugt 10 bis 60 mgKOH/g, der erhält-  
lich ist durch Umsetzung von
- 15 P1) Polycarbonsäuren oder deren Anhydri-  
den, ggf. zusammen mit Monocarbon-  
säuren,
- P2) Polyolen, ggf. zusammen mit Mono-  
olen, und ggf.
- 20 P3) weiteren modifizierenden Komponenten  
und ggf.
- 25 P4) einer mit dem Reaktionsprodukt aus  
P1, P2 und ggf. P3 reaktionsfähigen  
Komponente,  
mit der Maßgabe, daß das Endprodukt tertiäre  
Aminogruppen enthält, die aus der Komponente  
P1 und/oder P2 und/oder P4 stammen, wobei die  
30 Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (I)  
und (II) jeweils 100 Gew.-% beträgt.
11. Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis  
10, dadurch gekennzeichnet, daß das Überzugs-  
35

1 mittel als Bindemittel die Komponente A und  
ggf. die Komponente C sowie als Härter (D)  
polare Epoxide auf der Basis eines Um-  
5 setzungsproduktes von Melaminharzen mit  
Acrylamid unter anschließender Epoxidierung  
der Acryl-Doppelbindung enthält.

12. Verfahren zur Herstellung von Überzugsmitteln  
10 nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem  
mindestens ein carboxylgruppenhaltiges Poly-  
mer als Bindemittel, mindestens ein Epoxid-  
harz als Härter, ein oder mehrere organische  
Lösemittel, ggf. Pigmente und/oder Füllstoffe  
15 sowie ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe  
gemischt und ggf. dispergiert werden, dadurch  
gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Über-  
zugsmittel

20 A) mindestens ein carboxylgruppenhaltiges  
Acrylatcopolymerisat (A), das erhältlich  
ist durch Lösungspolymerisation unter Ver-  
wendung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen  
auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung  
25 des Copolymerisats (A) eingesetzten Mono-  
meren, eines oder mehrerer Polysiloxanma-  
kromonomeren al mit einem zahlenmittleren  
Molekulargewicht von 1000 bis 40000 und im  
Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättig-  
30 ten Doppelbindungen pro Molekül,  
und/oder

B) mindestens ein epoxidgruppenhaltiges Acry-  
latcopolymerisat (B), das erhältlich ist  
35

- 1 durch Lösungspolymerisation unter Verwen-  
dung von weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf  
das Gesamtgewicht der zur Herstellung des  
5 Copolymerisats (B) eingesetzten Monomeren,  
eines oder mehrerer Polysiloxanmakromono-  
merer  $a_1$  mit einem zahlenmittleren Moleku-  
largewicht von 1000 bis 40000 und im Mit-  
tel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigten  
10 Doppelbindungen pro Molekül,
- C) ggf. ein oder mehrere weitere carboxyl-  
gruppenhaltige Additions- und/oder Konden-  
sationsharze und
- 15 D) ggf. ein oder mehrere weitere Epoxidharze  
eingesetzt werden.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das carboxylgruppenhaltige  
Acrylatcopolymerisat (A) und/oder das epoxid-  
gruppenhaltige Acrylatcopolymerisat (B) durch  
Lösungspolymerisation bei Temperaturen zw-  
25 ischen 90 und 160°C unter Verwendung eines  
oder mehrerer Polymerisationsinitiatoren her-  
gestellt werden, indem
- 30 1.) mindestens 10 Gew.-% der Gesamtmenge des  
Polysiloxanmakromonomers  $a_1$  vorgelegt  
werden und
- 2.) die anderen Monomeren und der ggf. vor-  
handene Rest des Polysiloxanmakromonomers
- 35

1                     $a_1$  zudosiert werden.

- 5                    14. Verfahren n nach Anspruch 13, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß 100 Gew.-% der Gesamtmenge des  
Polysiloxanmakromonomers und ggf. mindestens  
60 Gew.-% der Gesamtmenge des Vinylesters von  
in  $\alpha$ -Stellung verzweigten, aliphatischen Mo-  
10                    nocarbonsäuren mit 5 bis 15 C-Atomen je Mole-  
kül vorgelegt werden.
- 15                    15. Verfahren zum Beschichten von Substraten, da-  
durch gekennzeichnet, daß ein Überzugsmittel  
nach einem der Ansprüche 1 bis 11 aufgebracht  
wird.
- 20                    16. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der  
Ansprüche 1 bis 11 für die Autoreparatur-  
lackierung.
- 25                    17. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der  
Ansprüche 1 bis 11 als Klar- oder Decklack,  
insbesondere als Klarlack für die Mehr-  
schichtmetallic-Lackierung.

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/01100

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> : C09D 151/08; //(C09D 151/08,133:06)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> : C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A, 0 358 153 (KANSAI PAINT KK) 14 March 1990, cited in the application see claims 1,7	1
A	DE, A, 3 807 571 (KANSAI PAINT KK) 22 September 1988, cited in the application	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 September 1992 (01.09.92)

Date of mailing of the international search report

4 September 1992 (04.09.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



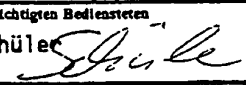
**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT-APPLICATION NO. EP 9201100  
SA 59966**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 01/09/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0358153	14-03-90	JP-A- 2160879 US-A- 5051473	20-06-90 24-09-91
DE-A-3807571	22-09-88	JP-A- 63221123 GB-A, B 2202538 US-A- 4895910	14-09-88 28-09-88 23-01-90

PO FORM 10079

Information published in this annex is an Official Journal of the European Patent Office. No. 12/82

<b>I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C09D151/08; //(C09D151/08,133:06)		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C09D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>10</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP,A,0 358 153 (KANSAI PAINT KK) 14. März 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,7	1
A	DE,A,3 807 571 (KANSAI PAINT KK) 22. September 1988 in der Anmeldung erwähnt	1
<p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst zu oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
01. SEPTEMBER 1992	- 4. 09. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	Dieter Schüller 	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9201100  
SA 59966

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01/09/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0358153	14-03-90	JP-A- 2160879 US-A- 5051473	20-06-90 24-09-91
DE-A-3807571	22-09-88	JP-A- 63221123 GB-A, B 2202538 US-A- 4895910	14-09-88 28-09-88 23-01-90

EPO FORM P472

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

